

Hans-Ulrich Chun

DIE BESTIMMUNG DER BINDUNGSENERGIEN
DER $1s$ -ELEKTRONEN DER LEICHTEN
ELEMENTE AUS IHREN ABSORPTIONSSPEKTREN
IM ULTRAWEICHEN RÖNTGENGEBIET

Frankfurt am Main 1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

*DIE BESTIMMUNG DER BINDUNGSENERGIEN
DER 1s-ELEKTRONEN DER LEICHTEN
ELEMENTE AUS IHREN ABSORPTIONSSPEKTREN
IM ULTRAWEICHEN RÖNTGENGEBIET*

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Hans-Ulrich C H U N
aus Bad Homburg
1963

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter : Professor Dr. H. Hartmann
2. Gutachter : Professor Dr. W. Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung : 18. Juni 1963

Inhaltsübersicht:

	Seite
A. Einleitung	5
B. Grundlagen der Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen	6
I. Frühere Arbeiten zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen	6
II. Messtechnik der Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen	8
1. Die Wellenlängenabhängigkeit der Totalreflexion von Röntgenstrahlen	8
2. Effektives Reflexionsvermögen für Röntgenstrahlen	11
3. Die Verteilung der Intensität auf die Ordnungen im Spektrum eines Beugungsgitters	12
4. Das Konkavgitter und seine Verwendung im ultraweichen Röntgengebiet	14
a) Gittergleichung und Dispersion	14
b) Theoretisches und praktisches Auflösungsvermögen	15
c) Astigmatismus	18
5. Lichtquellen für Absorptionsmessungen im ultraweichen Röntgengebiet	21
6. Strahlungsempfänger für ultraweiche Röntgenstrahlen	22
a) Photographisches Verfahren	22
b) Geigerzähler	23
c) Sekundärelektronenvervielfacher	25
7. Wellenlängenmessung	25
a) Absolute Wellenlängenmessung	25
b) Relative Wellenlängenmessung, Wellenlängenstandards, Interpolationsverfahren	26

	Seite
C. Beschreibung eines Spektrographen für das ultra- weiche Röntgengebiet zur Messung der Absorptions- spektren von Gasen	29
1. Überlegungen zur Konstruktion des Gerätes	29
2. Beschreibung des Spektrographen	29
3. Justierung des Gerätes	42
D. Messungen der Absorptionsspektren und Berechnung der Bindungsenergien	46
I. Behandlung und Auswertung der photographischen Aufnahmen	46
II. Messergebnisse und empirische Ermittlung der Bindungsenergien	47
1. Neon	47
2. Stickstoff	51
3. Sauerstoff	55
4. Kohlenstoff	60
III. Diskussion des Messverfahrens	65
E. Zusammenfassung	66
F. Literaturverzeichnis	67

A. Einleitung:

Die Bindungsenergien der $1s$ - Elektronen der Elemente in der ersten Periode des Periodensystems sind bisher nur ungenau bekannt. Es gibt zwei Verfahren zu ihrer Messung, einmal die Aufnahme des Augerelektronenspektrums, aus der die Bindungsenergie errechnet werden kann, zum anderen die direkte Messung der Absorption eines Strahlungsquanten, das ein $1s$ - Elektron ablösen kann.

Bei den Elementen der ersten Achterperiode betragen die dazu notwendigen Quantenenergien einige hundert Elektronenvolt. Die zugehörigen Frequenzen fallen also in das ultraweiche Röntgengebiet.

Während die Augerelektronenspektren von Stickstoff, Sauerstoff und Methan schon vor einiger Zeit gemessen wurden¹⁾, war es Aufgabe dieser Arbeit, die Bindungsenergien aus den Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet zu bestimmen und festzustellen, ob und wie sich Einflüsse der chemischen Bindung auf die Energien der $1s$ - Elektronen bemerkbar machen. Das ist zu erwarten, da die Valenzelektronen bei den ersten Elementen den $1s$ - Elektronen direkt benachbart sind und eine Änderung der Bindungsverhältnisse sich stärker als bei den schweren Elementen bemerkbar machen muss, bei denen die Valenzelektronen weiter entfernt liegen.

Die Frage der Abhängigkeit der Bindungsenergien der $1s$ -Elektronen von der Anordnung der Valenzelektronen steht im Zusammenhang mit der Berechnung von Moleküleigenschaften mittels quantenmechanischer Rechnungen, bei denen diskutiert werden muss, ob eine Wechselwirkung der $1s$ - Elektronen mit den Valenzelektronen zu berücksichtigen ist, oder ob sie nur als Abschirmung der Kernladungszahl um etwa zwei Ladungseinheiten zu betrachten sind.

B. Grundlagen der Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen

Die K - Absorptionskanten der leichten Elemente mit den Ordnungszahlen von drei bis acht liegen im sogenannten ultraweichen Röntgengebiet, da es sich bei ihnen, verglichen mit den Elementen höherer Ordnungszahlen, um Elektronenübergänge mit geringeren Energien und deshalb sehr viel kleineren Strahlungsquanten handelt. Die zugehörigen Wellenlängen umfassen den Bereich von 20 bis 500 Å, fallen also teilweise in das Vakuumultraviolett.

Die ultraweichen Röntgenstrahlen sind ein noch wenig bearbeitetes Gebiet der Spektroskopie. Deshalb sei ein Überblick über dessen Entwicklung und experimentelle Grundlagen vorausgeschickt.

I. Frühere Arbeiten zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen :

Die Röntgenspektroskopie begann 1912 mit Max von Laues Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen. Ihre Wellenlängen konnten dann nach der von W.H. und W.L. Bragg angegebenen Reflexionsmethode aus den berechneten Netzebenenabständen von Kristallen bestimmt werden. Eine Reflexion einer Strahlung mit der Wellenlänge λ an einem Kristall mit dem Netzebenenabstand d ist nur für bestimmte Werte des Glanzwinkels φ möglich, die durch die Beziehung gegeben sind :

$$\sin \varphi = \frac{n\lambda}{2d}$$

Bei Kenntnis von d , der Ordnung n und der Messung von φ können damit Wellenlängen von Röntgenstrahlen ermittelt werden. Da $n\lambda$ nicht grösser als $2d$ werden kann und es keine geeigneten Kristalle mit grösseren doppelten Gitterkonstanten als 20 Å gibt ($2d$ für Glimmer = 19.9 Å), lässt sich die Braggsche Methode für grössere Wellenlängen als 20 Å nicht mehr anwenden. Versuche, Kristalle mit grösseren

Gitterabständen zu verwenden, sind in dem Werk von Siegbahn ²⁾ angegeben, das auch die ältere Literatur zur Röntgenspektroskopie bis 1931 zusammenfasst.

Compton und Doan ³⁾ zeigten 1925, dass mechanisch geteilte Strichgitter zur Beugung von Röntgenstrahlen verwendet werden können, wenn die Strahlung unter sehr kleinem Winkel auf das Gitter trifft. Sie verwendeten dabei ein Plangitter. Um mit ihm scharfe Spektrallinien zu bekommen, muss man aber den einfallenden Röntgenstrahl stark ausblenden und schränkt die nutzbare Gitterfläche ein. Damit werden aber, wie die Theorie des Beugungsgitters zeigt, Intensität und Auflösungsvermögen vermindert. Mit einem fokussierenden Konkavgitter kann man dagegen grössere Gitterbreiten verwenden und wegen der vergrösserten Apertur höhere Intensitäten und besseres Auflösungsvermögen für die Spektrallinien erhalten.

Das Konkavgitter wurde zuerst von Osgood ⁴⁾ in die Röntgenspektroskopie eingeführt, der einige Linien zwischen 40 und 215 Å aufnahm. Das von ihm angewendete Verfahren, die Wellenlängen aus den gemessenen Winkeln und den Gitterdaten zu bestimmen, reicht aber für eine genaue Messung nicht aus, wie in Abschnitt B II 7 noch gezeigt wird. Siegbahn und seine Mitarbeiter ⁵⁾ führten deshalb die im Vakuumfunken angeregten Ionenspektren, deren sehr genau gemessene oder berechnete Wellenlängen sich bis in das ultraweiche Röntgengebiet erstrecken, als Wellenlängenreferenz ein. Die Erschliessung der Emissionsspektren des ultraweichen Röntgengebietes ist hauptsächlich den Arbeiten von Siegbahn zu danken. Es wurden die in den Bereich von 20 - 410 Å fallenden Linien fast aller Elemente vermessen, ausser den K - Serien der leichten also auch die langwelligen L,M,N, - Serien der schweren Elemente.

Die Röntgenlinien, die durch den Übergang eines Valenzelektrons in ein durch primäre Ionisation freigewordenes inneres Niveau entstehen, zeigen bei Festkörpern eine Linienverbreiterung, die die Ausdehnung und Struktur des Valenzbandes wiedergibt. Da das Verhältnis von Bandbreite zur Energie des Überganges gerade bei den in das ultraweiche Gebiet fallenden

Linien für die experimentell erreichbare Auflösung besonders günstig ist, beschäftigen sich eine Reihe von Arbeiten mit dieser Problemstellung ⁶⁾⁷⁾⁸⁾.

Zu den Absorptionsspektren von Gasen der leichten Elemente im ultraweichen Röntgengebiet wurden erst zwei Arbeiten veröffentlicht. Messner ⁹⁾ stellte nur einen Bindungseinfluss auf den Absorptionskoeffizienten einiger Kohlenwasserstoffe für die C_K - und B_K - Strahlung fest, während Magnusson ¹⁰⁾ Absorptionsspektren von O_2 , N_2 , N_2O und CO_2 mitteilte. Die Ergebnisse von Magnusson sind nicht sehr aufschlussreich, da das Auflösungsvermögen seines Spektrographen zu gering war, doch ist seine experimentelle Technik wegweisend für alle weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet.

II. Messtechnik der Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen

1. Die Wellenlängenabhängigkeit der Totalreflexion von Röntgenstrahlen

Die Möglichkeit, Beugungsgitter für Röntgenstrahlen zu verwenden, beruht darauf, dass bei kleinen Glanzwinkeln Totalreflexion stattfinden kann. Bezeichnen wir den Glanzwinkel eines aus dem Vakuum in ein Material eindringenden Röntgenstrahls mit ϑ_0 , den Glanzwinkel des gebrochenen Strahls mit ϑ , so ist der absolute Brechungsindex n gegeben durch

$$n = \frac{\cos \vartheta_0}{\cos \vartheta}$$

Für den Winkel $(\vartheta_0)_{\min}$, bei dem gerade Totalreflexion eintritt und den wir in Abhängigkeit von der Wellenlänge berechnen wollen, gilt, da $\cos \vartheta = 1$ ist :

$$\cos (\vartheta_0)_{\min} = n$$

Für n liefert die Theorie von Lorentz den Ausdruck

$$n = 1 - \mathcal{J} - i\beta$$

worin $\mathcal{J}$ das Dekrement des Brechungsindex ist und β die Materialabsorption berücksichtigt. Setzen wir $\beta = 0$ und ersetzen $\cos(\varphi_0)_{\min}$ durch $\sin(\varphi_0)_{\min}$, so erhalten wir

$$\sin(\varphi_0)_{\min} = \sqrt{1 - (1 - \mathcal{J})^2}$$

und wenn wir $\mathcal{J}^2$ vernachlässigen

$$\sin(\varphi_0)_{\min} = \sqrt{2\mathcal{J}}$$

Für $\mathcal{J}$ erhalten wir aus der klassischen Dispersionstheorie

$$\mathcal{J} = \frac{e^2}{4\pi m} \sum_i \frac{N_i}{v_i^2 - v^2}$$

darin bedeuten :

- e = Elektronenladung = 4.803×10^{-10} e.st.E
- m = Elektronenmasse = 9.108×10^{-28} g
- v_i = Eigenfrequenz eines Elektrons
- N_i = Zahl der Elektronen in der Volumeinheit mit der Eigenfrequenz v_i
- v = Frequenz der anregenden Strahlung

Da für $v \gg v_i$ $\mathcal{J}$ stets > 0 ist, ist der absolute Brechungsindex für Röntgenstrahlen $n = 1 - \mathcal{J}$ stets < 1 , jedes Medium also optisch dünner als das Vakuum.

Für $v \gg v_i$, wie es im kurzwelligen Röntgengebiet zutrifft, können wir v_i vernachlässigen und erhalten

$$\mathcal{J} = \frac{e^2}{4\pi m v^2} \sum_i N_i$$

Summieren wir über alle Elektronen, so ergibt sich die Elektronenkonzentration in der Volumeinheit

$$\sum_i N_i = N = \frac{Z L \rho}{A}$$

L ist darin die Loschmidtsche Zahl, A das Atomgewicht, Z die Ordnungszahl und ρ die Materialdichte.

Für $\mathcal{J}$ erhalten wir, wenn noch die Frequenz durch die Wellen-

länge ersetzt wird

$$d = \frac{e^2 L}{2\pi m v^2} \cdot \frac{Z\rho}{A} = \frac{e^2 L Z \rho \lambda^2}{2\pi m c^2 A}$$

Setzen wir die Konstanten ein und berücksichtigen, dass bei den leichten Elementen und den aus ihnen aufgebauten Verbindungen die Gesamtelektronenzahl stets halb so gross wie das Atom- bzw. Molekulargewicht ist, so gilt :

$$d = 1.35 \cdot 10^{10} \rho \lambda^2$$

wobei ρ in g.cm^{-3} und λ in cm einzusetzen sind.

Für Kronglas ist die Dichte $\rho = 2.5$, und wir erhalten in Tab. 1 für dieses Material die Grenzwinkel $(\varphi_0)_{\min}$ der Totalreflexion als Funktion der Wellenlänge, wenn wir d in $\sin(\varphi_0)_{\min} = \sqrt{2d}$ einsetzen.

$\lambda \text{ \AA}$	$\sin(\varphi_0)_{\min}$	$(\varphi_0)_{\min}$	$\lambda \text{ \AA}$	$\sin(\varphi_0)_{\min}$	$(\varphi_0)_{\min}$
0.5	0.0013	4' 30"	20.0	0.052	2° 59'
1.0	0.0026	9'	30.0	0.078	4° 28'
2.0	0.0052	18'	40.0	0.104	5° 58'
5.0	0.0130	45'	50.0	0.130	7° 28'
10.0	0.0260	1° 30'	100.0	0.260	15° 4'

Tabelle 1 : Abhängigkeit des Grenzwinkels der Totalreflexion von der Wellenlänge

Aus der Tabelle können die Glanzwinkel $(\varphi_0)_{\min}$ entnommen werden, die man mindestens einstellen muss, um eine Röntgenstrahlung bestimmter Wellenlänge an Kronglas reflektieren zu können. Die Werte sind allerdings nur als Richtwerte zu betrachten, da die Eigenfrequenzen der Elektronen in dem Ausdruck $d = \frac{e^2}{2\pi m} \sum_i \frac{N_i}{v^2 - v_i^2}$ nicht berücksichtigt wurden.

Das ist aber für die ultraweichen Röntgenstrahlen nicht zulässig, denn bei Glas als Reflexionsmaterial liegen die Absorptionskanten bei $\lambda_{OK} = 23 \text{ \AA}$, $\lambda_{CaK} = 3 \text{ \AA}$ und $\lambda_{SiK} = 7 \text{ \AA}$. Ihre Frequenzen dürften also bei einer genaueren Rechnung gegen eine anregende Strahlung des gleichen Wellenlängenbereiches nicht vernachlässigt werden.

2. Effektives Reflexionsvermögen für Röntgenstrahlen:

Um das effektive Reflexionsvermögen für die Winkel φ_0 in der Umgebung des Grenzwinkels $(\varphi_0)_{\min}$ der Totalreflexion zu kennen, müssen wir die Fresnelschen Formeln anwenden:

$$\frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{0\parallel}} = \frac{n^2 \varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - 2\sigma - 2\beta i}}{n^2 \varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 - 2\sigma - 2\beta i}}$$

$$\frac{\xi_{\perp}}{\xi_{0\perp}} = \frac{\varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - 2\sigma - 2\beta i}}{\varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 - 2\sigma - 2\beta i}}$$

worin $\xi_{0\parallel}$ und $\xi_{0\perp}$ die zueinander senkrecht stehenden elektrischen Vektoren des einfallenden Röntgenstrahles, $\xi_{\parallel}$ und $\xi_{\perp}$ die entsprechenden Vektoren des reflektierten darstellen.

Setzen wir, da es sich um kleine Winkel handelt,

$$\sin^2(\varphi_0)_{\min} = (\varphi_0)_{\min}^2 = 2\sigma$$

so erhalten wir :

$$\frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{0\parallel}} = \frac{n^2 \varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\min}^2 - 2\beta i}}{n^2 \varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\min}^2 - 2\beta i}}$$

$$\frac{\xi_{\perp}}{\xi_{0\perp}} = \frac{\varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\min}^2 - 2\beta i}}{\varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\min}^2 - 2\beta i}}$$

Für ein transparentes Medium ist $\beta = 0$ und wir erhalten für $0 \leq \varphi_0 \leq (\varphi_0)_{\min}$ in beiden Gleichungen für das Vektorenverhältnis, also auch für das Reflexionsvermögen als dessen Quadrat, 1. Für $\varphi_0 > (\varphi_0)_{\min}$ geht das Reflexionsvermögen rasch gegen 0, wie auch aus der Kurve a) in Abb. 1 zu ersehen ist. Für grössere Werte von β verliert der Begriff eines Grenzwinkels der Totalreflexion jedoch seinen

Sinn. Wir erhalten zwar noch für $\varphi_0 = 0$ Totalreflexion, die Intensität des reflektierten Strahles nimmt aber dann mit wachsendem φ monoton ab, wie die experimentelle Kurve b) in Abb. 1 zeigt.

In Abb. 1 ist nach Messungen von Valouch¹¹⁾ die Winkelabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Flintglas ($\rho = 3.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) für die stark absorbierbare C_K -Strahlung (45 Å) und die ohne Berücksichtigung der Materialabsorption berechnete Kurve dargestellt.

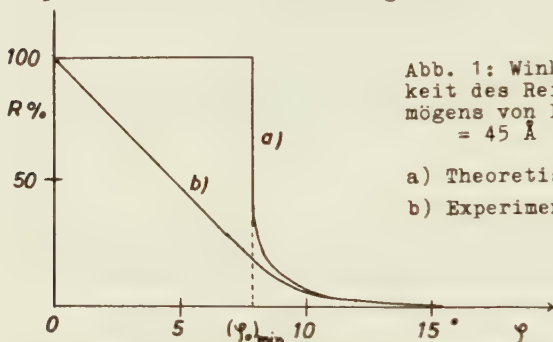


Abb. 1: Winkelabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Flintglas für $\lambda = 45 \text{ Å}$

a) Theoretische Kurve
b) Experimentelle Kurve

Den Kurven von Valouch ist zu entnehmen, dass man für die stark absorbierbare ultraweiche Strahlung einen viel kleineren Glanzwinkel als den für den Fall schwacher Absorption berechneten einstellen muss, um für eine bestimmte Wellenlänge hohes Reflexionsvermögen zu bekommen.

3. Die Verteilung der Intensität auf die Ordnungen im Spektrum eines Beugungsgitters.

Die bisherigen Überlegungen galten für optisch plane Oberflächen, doch kann die allgemeine Forderung eines möglichst kleinen Winkels auch auf Reflexionsgitter übertragen werden. Bei ihnen wird nun aber die Gesamtintensität der reflektierten Strahlung auf die verschiedenen Ordnungen des Spektrums verteilt. Diese Verteilung ist bei streifendem Einfall in noch ungeklärter Weise von der Furchengestalt des Gitters abhängig und bei seiner Herstellung auch nicht voraussagbar.

Das Problem der Intensitätsverteilung über die Ordnungen im Spektrum eines Konkavgitters wurde von Sprague, Tom-boulian und Bedo¹²⁾ theoretisch untersucht.

Für die kritische Wellenlänge λ_c die gerade noch in einer Ordnung N bei vorgegebenem Winkel φ und Gitterkonstanten d erscheinen kann, leiten die Autoren folgenden Ausdruck ab:

$$d' \lambda_c^2 - \frac{N}{d} \lambda_c = 1 - \cos \varphi$$

wobei d' mit dem von uns in Abschnitt II 1) abgeleiteten Zahlenfaktor

$$d' = 1.35 \cdot 10^{10} \rho \lambda^2 = d' \lambda^2$$

identisch ist.

Für die Ordnung $N = 1$, die Gitterkonstante $d = \frac{1}{576}$ mm und einen Winkel $\varphi = 2.5^\circ$ ergibt sich für unsere Geräteeinstellung

$$\lambda_c = 27.4 \text{ \AA}$$

Wir konnten aber mit den genannten Daten die in den Bereich von 10 - 20 Å fallenden Cu - L Linien und sogar Wolfram-M Linien unter 10 Å finden, so dass doch wohl von Gitter zu Gitter besondere Bedingungen vorliegen, die sich nicht in einer Formel allgemein ausdrücken lassen. Das gleiche gilt auch für die von den Autoren angegebenen allgemeineren Formeln, die die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Ordnungen wiedergeben und aus denen dann auch die Verteilung der zu einer Wellenlänge gehörenden Intensität über die verschiedenen Ordnungen entnommen werden kann.

Wir fanden für die Intensitätsverteilung des von uns verwendeten Beugungsgitters (Hersteller : Nobelinstitutet för Fysik, Stockholm) über die einzelnen Ordnungen, gemessen mit der Sauerstofflinie $O_K = 23.62 \text{ \AA}$:

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 = 100 : 34 : 12 : 3$$

4. Das Konkavgitter und seine Verwendung im ultraweichen Röntgengebiet

Die Eigenschaft eines Konkavgitters ist, wie von Rowland gezeigt wurde, dass bei divergentem Einfall eine Fokussierung des Gitterspektrums stattfindet, wenn Eintrittsspalt, Gittermittelpunkt und Photoplate auf einem Kreis liegen, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Konkavgitters ist¹³⁾¹⁴⁾. Abb. 2 zeigt die Anordnung der Teile eines Konkavgitterspektrographen in der Rowlandschen Aufstellung bei streifendem Einfall.

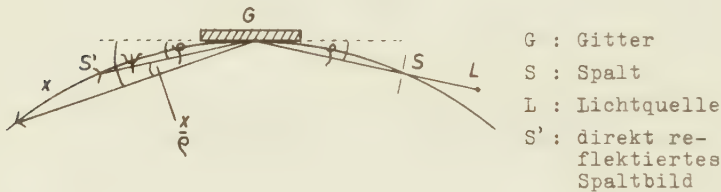


Abb. 2 : Rowlandaufstellung eines Konkavgitters bei streifendem Einfall

a. Gittergleichung und Dispersion :

Die Gittergleichung lautet :

$$n\lambda = d(\cos \varphi - \cos \psi)$$

Darin bedeuten n die Ordnung des Spektrums, λ die Wellenlänge, d die Gitterkonstante (Strichabstand), φ den Glanzwinkel in Einfallerrichtung und ψ den zugehörigen Beugungswinkel. n ist positiv oder negativ zu setzen, je nachdem ob man das Spektrum zwischen der 0 - ten Ordnung und der Gitternormale oder der 0 - ten Ordnung und der Gittertangente betrachtet. Man spricht dann auch von positiven und negativen Ordnungen des Spektrums.

Für ψ gilt : $\psi = \varphi + \frac{x}{\rho}$

Wir können deshalb schreiben : $n\lambda = d[\cos \varphi - \cos(\varphi + \frac{x}{\rho})]$ und bekommen die Beziehung zwischen einer Wellenlänge λ und

ihrer Lage auf dem Rowlandkreis als Abstand x von der Linie 0 - ter Ordnung für vorgegebene Werte von d , ρ , und φ . Abb. 3 zeigt die mit $d = 1/576$ mm, $\rho = 3036$ mm und $\varphi = 2.5^\circ$ berechnete Wellenlängenskala.

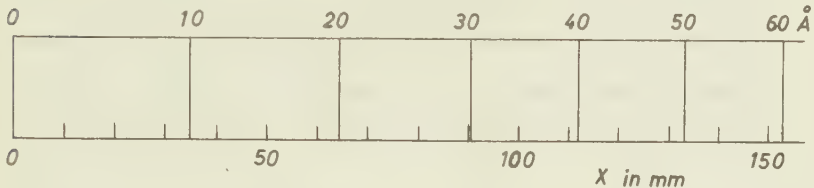


Abb. 3 : Wellenlängenskala für $d = 1/576$ mm, $\rho = 3036$ mm
 $\varphi = 2.5^\circ$

Für die Lineardispersion erhalten wir aus der Gittergleichung

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d \sin \varphi}{n \rho}$$

Ihr reziproker Ausdruck, den wir im folgenden "Dispersion" nennen, lässt sich besser als Gütebegriff verwenden:

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{n \rho}{d \sin \varphi}$$

Wie Abb. 3 zeigt, nimmt die Dispersion zu langen Wellen hin ab. Wenn es auf die Trennung eng benachbarter Linien ankommt, kann man sie durch Verkleinerung des Einfallswinkels φ vergrößern. Einfacher ist es dagegen, die Linien in höheren Ordnungen zu betrachten, da ja die Dispersion wegen des Faktors n dort grösser ist.

b. Theoretisches und praktisches Auflösungsvermögen

Ein Beugungsgitter hat für das nach Raleigh als $\frac{\lambda}{d\lambda}$ definierte Auflösungsvermögen A den Wert

$$A = N \cdot n = \frac{B}{d} \cdot n \quad (15)$$

Darin bedeuten N die Gesamtzahl der Gitterstriche, n die Ordnung des Spektrums, B die Gitterbreite und d den Strichabstand.

Das theoretische Auflösungsvermögen eines Gitters hängt also bei gegebener Gitterkonstante d von der Ordnung des Spektrums und von der ausgenutzten Breite B der Gitterfläche ab, die sich jedoch in der Rowlandaufstellung nicht beliebig vergrössern lässt, wie Mack, Stehn und Edlén zeigten ¹⁶⁾. Sie berechneten, dass man bei streifendem Einfall mit einer bestimmten optimalen Breite des verwendeten Konkavgitters die günstigsten Bedingungen für Auflösungsvermögen und Intensität erhält, entsprechend der Beziehung :

$$B_{opt} = 2.36 \left[\frac{4\lambda^3}{\pi} \cdot \frac{\sin \varphi \cdot \sin \psi}{(1 - \sin \varphi \cdot \sin \psi)(\sin \varphi + \sin \psi)} \right]^{\frac{1}{4}}$$

Folgende Tabelle zeigt, nach dieser Formel berechnet, die Abhängigkeit der optimalen Gitterbreite von der Wellenlänge für ein Konkavgitter mit dem Krümmungsradius $\rho = 3036$ mm bei einem Einfallswinkel von 2.5° .

$\lambda \text{ \AA}$	$B_{opt} \text{ mm}$	$\lambda \text{ \AA}$	$B_{opt} \text{ mm}$
10	12.82	60	21.10
20	15.51	70	22.04
30	17.38	80	22.88
40	18.85	90	23.65
50	20.05	100	24.36

Tabelle 2: Optimale Gitterbreite in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Mack, Stehn und Edlén bestätigten die angegebene Formel experimentell, indem sie nachwiesen, dass an den Spektrallinien bei Einstellung einer nicht auf den optimalen Wert ausgeblendeten Gitterbreite unscharfe, breite Ränder auftreten, die bei dem theoretischen Optimalwert verschwinden.

Eine plausible Erklärung für die "Geister bei streifender Inzidenz" liegt vielleicht in dem Umstand, dass bei der Herstellung eines Konkavgitters die Teilmaschine nicht einen Grosskreis der Kugeloberfläche linear teilt, sondern seine Projektion auf die Tangente. Das hat zur Folge, dass die Gitterkonstante nach beiden Seiten, vom Mittelpunkt aus

Gerechnet, periodisch abnimmt und nur der Bereich verwendet werden kann, für den die Abweichung nicht grösser als $\lambda/4$ ist.

Zur Erreichung des durch das Beugungsgitter vorgegebenen theoretischen Auflösungsvermögens muss auch der Spektrographenspalt eine optimale Breite haben.

Berechnen wir zunächst die Breite dx der Spaltbilder auf dem Rowlandkreis in Abhängigkeit von der Spaltbreite s und dem Glanzwinkel ψ der reflektierten Strahlung, so erhalten wir

$$dx = \frac{s}{\sin \psi}$$

Rechnen wir dann dx mit Hilfe der Lineardispersion aus Abschnitt 4 a) auf die Wellenlängenskala um, so bekommen wir die durch die Spaltbreite s bedingte Linienbreite $(d\lambda)_s$ einer monochromatischen Strahlung :

$$(d\lambda)_s = \frac{s d}{n \rho}$$

Für das theoretische Auflösungsvermögen, eingeschränkt durch die Bedingung nach Mack, Stehn und Edlén gilt

$$R = \frac{\lambda}{(d\lambda)_{\text{opt}}} = \frac{B_{\text{opt}} \cdot n}{d}$$

Für die zugehörige optimale Spaltbreite s_{opt} erhalten wir daraus, wenn wir setzen $(d\lambda)_s = (d\lambda)_{\text{opt}} = \frac{s_{\text{opt}} \cdot d}{n \rho}$

$$s_{\text{opt}} = \frac{\lambda \rho}{B_{\text{opt}}} \quad (17) \quad (18)$$

Folgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen λ und s_{opt} für $\rho = 3036 \text{ mm}$ und den B_{opt} -Werten aus Tabelle 2

$\lambda_{\text{H}}^{\circ}$	$B_{\text{opt}} \text{ mm}$	$s_{\text{opt}} \mu$	$\lambda_{\text{H}}^{\circ}$	$B_{\text{opt}} \text{ mm}$	$s_{\text{opt}} \mu$
10	12.82	0.24	60	21.10	0.86
20	15.51	0.39	70	22.04	0.96
30	17.38	0.52	80	22.88	1.06
40	18.85	0.64	90	23.65	1.15
50	20.05	0.75	100	24.36	1.24

Tabelle 3 : Optimale Spaltbreite in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Für die tatsächlich einstellbaren Spaltbreiten von einigen μ ist das praktische Auflösungsvermögen A_p gegeben durch

$$A_p = \frac{\lambda}{(d\lambda)_s} = \lambda \cdot \frac{ne}{s d}$$

also durch die apparativ bedingte Linienbreite einer monochromatischen Strahlung.

Für den später näher beschriebenen Spektrographen ist $(d\lambda)_s = 0.03 \text{ \AA}$, wenn wir die Daten $n = 1$, $\varphi = 3036 \text{ mm}$, $d = 1/576 \text{ mm}$, $s = 6 \times 10^{-3} \text{ mm}$ in die vorangehende Gleichung einsetzen.

Wie die Abb. 11 an den L - Linien des Kupfers zeigt, beträgt die experimentelle Halbwertsbreite der Linien 9 eV. Sie ist die Summe von natürlicher und apparativer Halbwertsbreite. Für die natürlichen Linienbreiten der L - Linien des Kupfers werden im Durchschnitt 7 eV angegeben, so dass für die apparativen Linienbreiten 2 eV übrigbleiben, die als Wellenlängendifferenz in diesen Spektralbereich umgerechnet $d\lambda = 0.03 \text{ \AA}$ ergeben, was mit dem geforderten Wert von $0.03 \text{ \AA}$ übereinstimmt.

c. Astigmatismus

Die Abbildung des Spektrographenspaltes durch ein Konkavgitter ist astigmatisch, d.h. ein Punkt des beleuchteten Spaltes erscheint in der Bildebene senkrecht zum Rowlandkreis als vertikaler Strich. Der Rowlandkreis erfüllt nicht die Fokussierungsbedingung für die vertikale Divergenz der auf das Gitter treffenden Strahlen, die nur für einen ausserhalb dieses Kreises liegenden Punkt T' erfüllt ist (Abb. 4).

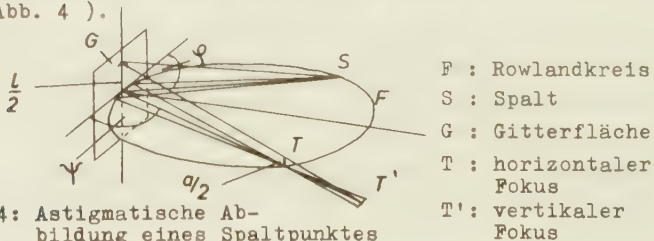


Abb.4: Astigmatische Abbildung eines Spaltpunktes

Bezeichnen wir die Länge der Gitterstriche mit l , so ergibt sich für die Länge a , mit der ein leuchtender Punkt des Spaltes in der Bildebene bei T abgebildet wird :

$$a = l \cdot (\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi}) \quad (19)$$

Dabei hängen φ und ψ , die Glanzwinkel in Einfall- und Reflexionsrichtung, über die Gittergleichung zusammen :

$$n \cdot \lambda = d \cdot (\cos \varphi - \cos \psi)$$

Betrachten wir jetzt die Abbildung des gesamten Spaltes, so lässt sie sich aus den Bildstrichen aller Spaltpunkte zusammensetzen. Nehmen wir an, dass alle Bildstriche die gleiche homogene Intensität haben, dann wird die maximale Intensität in der Mitte der Abbildung gerade dann erreicht, wenn sich die Bildstriche des obersten und untersten Punktes überlappen. Da die Gesamtlänge des Spaltbildes ohne astigmatische Verzerrung $s \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi}$ betragen würde, erhalten wir für die Überlappung der Bildstriche der Endpunkte :

$$l \cdot (\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi}) = s \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi}$$

und daraus :

$$s = l \cdot (\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi})$$

Dieser Überlappingsbedingung entspricht ein dreieckförmiges Intensitätsprofil längs der Spektrallinie. Um den Bereich homogener Maximalintensität zu vergrössern, also ein Trapezprofil entsprechend Abb. 5 zu bekommen, müssen wir l bei gegebener Spaltlänge s über das durch diese Beziehung gegebene Verhältnis hinaus vergrössern.

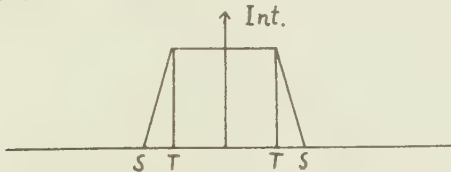


Abb. 5 : Intensitätsprofil längs einer Spektrallinie bei astigmatischer Abbildung

Die Gesamtlänge der Spektrallinie $\overline{SS}$ und der Bereich gleichförmiger Intensität $\overline{TT}$ sind gegeben durch die Gleichungen :

$$\overline{SS} = s \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi} + l \cdot (\cos^2 \psi + \cos^2 \varphi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi})$$

$$\overline{TT} = s \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi} + l \cdot (\cos^2 \psi + \cos^2 \varphi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi})$$

$\overline{TT}$ wird zweckmässig so gross gewählt, wie die Abbildung des Spaltes ohne astigmatische Verzerrung betragen würde. Dafür gilt :

$$\overline{TT} = s \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi} = -s \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi} + l \cdot (\cos^2 \psi + \cos^2 \varphi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi})$$

$$l = \frac{2s \cdot \sin \psi}{\sin \varphi \cdot (\cos^2 \psi + \cos^2 \varphi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi})}$$

In folgender Tabelle sind für einen Spalt von 6.5 mm Länge und einen Einfallswinkel von 2.5° die entsprechen - den l - Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge einge - tragen, die die verwendbare Länge der Gitterstriche wieder - geben, sowie die Gesamtlänge der Spektrallinien und den bereich gleichförmiger Intensitätsverteilung.

Eine Vergrösserung von l über die tabellierten Werte hinaus verlängert nur die Linien und bringt keinen Intensi - tätsgewinn.

$\lambda \text{ \AA}$	$l \text{ mm}$	$\overline{SS} \text{ mm}$	$\overline{TT} \text{ mm}$
10	7.28	24.69	8.23
20	7.79	28.98	9.66
30	8.17	32.73	10.91
40	8.46	36.00	12.00
50	8.71	39.09	13.03
60	8.91	41.94	13.98
70	9.08	44.52	14.84
80	9.24	47.13	15.71
90	9.37	49.44	16.48
100	9.49	51.69	17.23

Tabelle 4 : Verwendbare Länge der Gitterstriche in Abhängig - keit von der Wellenlänge

Der Astigmatismus verringert die ohnehin geringe Intensität der Spektren im ultraweichen Röntgengebiet noch weiter, so dass Methoden zu seiner Korrektur vorteilhaft sind, wie sie z.B. von Rense und Violet²⁰⁾ angegeben werden.

5. Lichtquellen für Absorptionsmessungen im ultraweichen Röntgengebiet.

Für Absorptionsmessungen im ultraweichen Röntgengebiet stehen als kontinuierliche Spektren das Bremsspektrum einer Röntgenröhre, der Vakuumfunken und die Synchrotronstrahlung zur Verfügung.

Das Spektrum des Vakuumfunkens ist im fernen Ultraviolett sehr linienreich und kann dort als quasikontinuierlich angesehen werden. Es wird erzeugt durch eine kondensierte Funkenentladung zwischen metallischen Elektroden (Ag, Al, Cu, Fe, Mo), kann aber nur bis zu etwa $80 \text{ \AA}$ herunter verwendet werden, ebenso wie die Funkenentladung in einer Glas- oder Quarzkapillare ("sliding spark")²¹⁾, die gleichfalls ein brauchbares Kontinuum bis zu $80 \text{ \AA}$ herunter liefert.

Tombouliau und Hartmann²²⁾ verwendeten die kontinuierliche elektromagnetische Strahlung aus einem 321 MeV - Elektronenbeschleuniger zu Absorptionsmessungen im ultraweichen Röntgengebiet. Für den Bereich unter $80 \text{ \AA}$ kommt nur das Bremsspektrum einer fensterlosen Röntgenröhre in Betracht. Um das sehr schwache Spektrum mit genügender Intensität zu erhalten, muss ein Element hoher Ordnungszahl, am besten Wolfram, als Anodenmaterial verwendet werden.

6. Strahlungsempfänger für das ultraweiche Röntgengebiet :

Für die Registrierung ultraweicher Röntgenstrahlen gibt es drei Verfahren

- a) Photographie
- b) Geigerzähler
- c) Sekundärelektronenvervielfacher

a) Photographisches Verfahren :

Im Vakuumultraviolett unter $2000 \text{ \AA}$ müssen wegen der Gelatineabsorption gelatinearme Platten verwendet werden, wie sie zuerst von Schumann hergestellt wurden ²³⁾. Von $2000 - 500 \text{ \AA}$ sind ausschliesslich gelatinearme Platten brauchbar. Im ultraweichen Röntgengebiet unter $500 \text{ \AA}$ wurden verschiedentlich gewöhnliche Filme, Platten und Röntgenfilme benutzt ²⁴⁾²⁵⁾, aber die dort angegebenen hohen Belichtungszeiten lassen ohne weiteres auf den Vorzug gelatinearmer Platten schliessen, wie auch von Magnusson ²⁶⁾ bestätigt wurde.

An gelatinearmen Platten und Filmen sind im Handel zu bekommen : Die Q-Platten der Firma Ilford in den Sorten Q_1 , Q_2 und Q_3 , nach steigender Empfindlichkeit geordnet, die SWR-Filme und SWR-Platten der Firma Kodak und die Schumannplatten von Agfa-Wolfen.

Gewöhnliche Platten lassen sich durch Überzug einer Fluoreszenzschicht für das kurzwellige Ultraviolett sensibilisieren, wie zuerst Duclaux und Jeantet ²⁷⁾ zeigten, die dafür Öl verwendeten. Harrison und Leighton ²⁸⁾ prüften die Eignung mehrerer Vakuumpumpenöle zur Fluoreszenzsensibilisierung verschiedener Plattensorten zwischen 900 und $5000 \text{ \AA}$.

O'Bryan und Skinner ²⁹⁾ verwendeten für das ultraweiche Röntgengebiet zwischen 50 und $500 \text{ \AA}$ mit Apiezon-Öl bestrichene "Eastman-Spectroscopic Plates". Für diesen

Bereich liegen noch keine Erfahrungen über das Empfindlichkeitsverhältnis sensibilisierter Platten gegenüber Platten vom Schumanntyp vor. Dazu lässt sich aber eine allgemeine Überlegung anstellen.

Bei einem Leuchtstoff, wie z.B. Natriumsalicylat, ist die Quantengrösse des Fluoreszenzlichtes unabhängig von der Quantengrösse der anregenden, kürzerwelligen Strahlung, die Quantenausbeute aber auch³⁰⁾. Der Energieüberschuss der kurzwelligen Quanten geht durch strahlungslose Übergänge verloren. Wenn wir die Energieausbeute der Fluoreszenzanregung betrachten, also das Verhältnis von Fluoreszenzlichtenergie zur Energie der anregenden Strahlung, so nimmt sie zu kleineren Wellenlängen der letzteren hin ab.

Bei einer Platte vom Schumanntyp bewirken die energiereichen Quanten bei abnehmender Wellenlänge aber zunehmende Schwärzung, da ihre Energie direkt zur Erzeugung des latenten Bildes verwendet wird. Unterhalb einer bestimmten Wellenlänge muss also die Empfindlichkeit einer fluoreszenzsensibilisierten Platte geringer werden. Das ist auch der Fall, wie man einer Arbeit aus den Kodak-Laboratorien entnehmen kann³²⁾. Die Empfindlichkeit des SWR-Filmes ist oberhalb 1500 Å kleiner als die der 103 - 0, UV - sensibilisierten Platte, erreicht sie bei 1500 Å und übertrifft sie bei 500 Å bereits um den Faktor 5. Das stimmt auch mit den Erfahrungen von Greiner³¹⁾ über den SWR-Film und den von ihm mit Natriumsalicylat sensibilisierten Agfa-Röntgenfilm überein.

b) Geigerzähler

Zählrohre wurden bisher noch wenig zur Registrierung ultraweicher Röntgenstrahlen verwendet³³⁾³⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾.

Der Grund ist, dass wegen der grossen Absorption nur sehr dünne Fenster verwendet werden können, die aber gleichzeitig auch gasdicht sein sollen. Lukirskii gibt für die

Durchlässigkeit eines Celluloidfensters von 0.1μ
Dicke folgende, gemessene Werte an :

Wellenlänge in Å	$O_K:23.3$	$C_K:44$	$B_K: 67$	$Be_K:113$
Durchlässigkeit %	88	92	80.5	55

Die Undichtigkeit eines Celluloidfensters von 0.1μ
Dicke wird von Rogers und Chalklin mit $0.1[\text{mTorr}\cdot\text{l}/\text{sec. mm}^{-2}]$ bei 6 Torr Druckunterschied angegeben.

Beim Öffnen eines Spektrographen muss wegen des Druckausgleiches auch das Zählrohr belüftet werden und beide dann auch wieder gleichzeitig evakuiert werden. Wegen der Plateaukonstanz, die auf der konstanten Gaszusammensetzung beruht, muss das Zählrohr mit dem Füllgas im Durchfluss gespeist werden, um die Änderung der Gaszusammensetzung während des Betriebes zu verhindern. Rogers und Chalklin wie auch Lukirskii verwenden kein Löschgas zur Totzeitverminderung, sondern den Löschkreis nach Neher-Harper.

Ausser dem Fensterproblem gibt es noch eine zweite Schwierigkeit, die aber alle nicht photographischen Empfänger betrifft, nämlich die reproduzierbare Führung des Zählrohres entlang dem Rowlandkreis innerhalb der Toleranz der Fokussierungsbedingung. Bei dieser Führung muss gleichzeitig eine Drehung des Zählrohres so erfolgen, dass das Fenster senkrecht zum einfallenden Strahl liegt. Rogers und Chalklin geben eine solche Anordnung an.

Wenn diese beiden Schwierigkeiten gelöst werden, kann das Zählrohr wegen seiner sehr viel grösseren Anzeigeempfindlichkeit gegenüber der Photoplatte allgemeinere Anwendung im kurzwelligen Teil des ultraweichen Röntgengebietes bis zu 100 Å finden. Für den längerwelligen Teil kommt es wegen der dort zu grossen Fensterabsorption nicht mehr in Betracht.

c) Sekundärelektronenvervielfacher :

Vakuumgitterspektrographen für das ultraweiche Röntgen-gebiet mit einem Sekundärelektronenvervielfacher als Empfänger wurden von Piore³⁸⁾, Fischer³⁹⁾ und Catterall⁴⁰⁾ verwendet, die einen Vervielfacher mit Cu - Be - Dynoden in der offenen Bauweise nach Allen⁴¹⁾ benutzen. Der Maximaldruck im Spektrographen beträgt dabei 1×10^{-5} Torr.

Die Elektronenausbeute verschiedener primärer Photo-kathoden wurde von Lukirskii und Mitarbeitern⁴²⁾ gemessen. Sie zeigten, dass die Photoelektronenausbeute mit der Wellenlänge ansteigt. Für auf Nickel aufgedampftes NaF werden folgende Werte angegeben:

Wellenlänge in Å :	O _K : 23.6	C _K : 44	B _K : 67	Be _K : 113
Ausbeute in % :	3.2	12.5	26	85

Der offene Sekundärelektronenvervielfacher ist also gerade für den längerwelligen Teil des ultraweichen Röntgengebietes geeignet, für den das Zählrohr nicht mehr zu verwenden ist.

Versuche mit Scintillationszählern sind bisher nicht bekannt, aber auch wenig aussichtsreich, da die von weicher Röntgenstrahlung erzeugten Impulse ebensogross wie die von den thermischen Elektronen der primären Photokathode bewirkten sind (thermisches Rauschen). Der Scintillationszähler kann deshalb nur bis zu 2.75 Å verwendet werden.

7. Wellenlängenmessung :

a. absolute Wellenlängenmessung

Die Beziehung zwischen einer Wellenlänge λ und ihrer Lage als Abstand x vom direkt reflektierten Spaltbild lautete, wie in Abschnitt II 4 a) ausgeführt :

$$n \cdot \lambda = d \cdot [\cos \varphi - \cos(\varphi + \frac{x}{\rho})]$$

Linien unbekannter Wellenlänge lassen sich also bei Kenntnis von d, φ, γ und der Messung von x bestimmen. Verlangen wir eine Messgenauigkeit von $\Delta \lambda = \pm 0.01 \text{ \AA}$, so ergeben sich für die Werte folgende zulässige Toleranzen, wenn wir γ zu 2.5° wählen und z.B. die Wellenlänge $\lambda = 45 \text{ \AA}$ betrachten :

$$\begin{aligned} \Delta d &= \pm 0.0004 \mu & \Delta x &= \pm 21 \mu \\ \Delta \varphi &= \pm 3'' & \Delta \gamma &= \pm 0.52 \text{ mm} \end{aligned}$$

Nach einer Messung der Gitterkonstanten eines auf der Siegbahnschen Maschine hergestellten Gitters durch Bartholomeyczuk⁴³⁾ kann man die Konstante der Gitter mit 576 Linien pro Millimeter zu

$$1.736\,404 \pm 0.000\,002 \mu (20.0^\circ \text{C})$$

setzen. Dieser Wert würde also den Anforderungen einer Wellenlängenbestimmung auf $\pm 0.01 \text{ \AA}$ genügen. Δx und $\Delta \varphi$ lassen sich mit der geforderten Genauigkeit messen, während $\Delta \gamma$ sich aber günstigstenfalls mit $\pm 2'$ einstellen lässt, so dass dadurch ein Fehler von $\pm 0.4 \text{ \AA}$ entsteht.

Diese Fehlerbetrachtung setzt natürlich voraus, dass das Spektrum auch der obigen Gleichung folgt, was aber nur für die Rowlandjustierung im Idealfall gilt. Es kann also noch ein zusätzlicher, schwer abschätzbarer Fehler entstehen, wodurch insgesamt gesehen die absolute Wellenlängenmessung sehr unsicher ist.

b. relative Wellenlängenmessungen, Wellenlängenstandards, Interpolationsverfahren:

Eine absolute Wellenlängenbestimmung ist bestenfalls mit einer Genauigkeit von $\pm 0.4 \text{ \AA}$ zu erreichen, wie wir oben errechnet haben. Es ist deshalb vorteilhafter, Bezugslinien zu verwenden und die Wellenlängen durch Interpolation zu ermitteln.

Die in einer Funkenentladung im Vakuum bei Spannungen von etwa 70 KV zwischen zwei Elektroden emittierten Ionenspektren fallen teilweise in das Gebiet der ultraweichen Röntgenstrahlen und lassen sich als Standards verwenden. Sie wurden zum grössten Teil von B. Edlén⁴⁴⁾ gemessen und tabelliert. Die Werte wurden teils in höheren Ordnungen an bereits bekannten Linien festgelegt, teils aus Seriengesetzen berechnet. Die kürzeste bisher gemessene Wellenlänge ist die der Fe XV II - Linie bei 12.1 Å° ⁴⁵⁾.

Das neueste Tabellenwerk für alle Linien unter 2000 Å° wurde von R.L. Kelley⁴⁶⁾ herausgegeben und enthält alle bis Januar 1959 veröffentlichten Werte zusammen mit relativen Intensitätsangaben. Eine exemplarische Arbeit über die Präzisionsmessung der K - Linien von Si, Al, Mg, Na, F, O und N relativ zu optischen Standardlinien wurde von Tyrén⁴⁷⁾ veröffentlicht.

Wir wollen das von ihm benutzte Interpolationsverfahren kurz wiedergeben.

Die Lage der Linien wird mit einem Komparator oder einem Photometer bestimmt. Die Werte der zu messenden Linien werden zwischen geeignet herausgegriffenen Standardlinien linear interpoliert, ebenso weitere dazwischenliegende Standardlinien. Die Abweichungen der letzteren von den tabellierten Werten liefern dann eine Korrekturkurve für die zu ermittelnden Wellenlängenwerte. Das Verfahren muss für jede neue Platte wiederholt werden, damit kleine Unebenheiten, die sich bei dem streifenden Einfall auf die Platte sehr bemerkbar machen, korrigiert werden. Als Amplituden dieser Korrekturen gibt Tyrén maximal $\pm 0.03 \text{ Å}^{\circ}$ mit einem Fehler von $\pm 0.002 \text{ Å}^{\circ}$ an. Die in höheren Ordnungen gemessenen Linien erhält er mit $\pm 0.0003 \text{ Å}^{\circ}$, die in niedrigen Ordnungen mit $\pm 0.004 \text{ Å}^{\circ}$.

Diese Fehler gelten für gut definierte Linien, müssen bei breiten, diffusen Linien jeweils gesondert bestimmt werden und sind dann natürlich wesentlich grösser. Das

gilt besonders für die Linien der Elemente der ersten Achterperiode, die ziemlich Breite und asymmetrische Struktur aufweisen, da es nicht aufgelöste Multiplette sind.

Siegbahn und Magnusson ⁴⁸⁾ sowie Ericson und Edlén ⁴⁹⁾ ermitteln zunächst mit Hilfe einiger Standardwellenlängen und ihren Abständen x vom direkt reflektierten Spaltbild aus der Gittergleichung den Winkel φ , stellen dann λ als Funktion von x auf und mit allen vorkommenden Standardlinien für jede Platte eine Korrekturkurve. Die Korrekturen betragen dann noch $0.2 - 0.3 \text{ \AA}$ mit einem Fehler von $\pm 0.01 \text{ \AA}$, der dann auch die Genauigkeit bei der Messung der Wellenlängen gut definierter Linien ist. Der systematische Fehler der optischen Referenzlinien beträgt im allgemeinen $\pm 0.005 \text{ \AA}$, der der an sie angeschlossenen Röntgenbezugslinien $\pm 0.01 \text{ \AA}$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wellenlängen ultraweicher Röntgenstrahlen bei Relativmessungen im Durchschnitt auf $\pm 0.01 \text{ \AA}$ bestimmbar sind.

C. Beschreibung eines Spektrographen für
das ultraweiche Röntgengebiet zur Messung
der Absorptionsspektren von Gasen

1. Überlegungen zur Konstruktion des Gerätes :

Für das praktische Auflösungsvermögen eines Konkavgitterspektrographen hatten wir im allgemeinen Teil in Abschnitt B II 4 b) die Beziehung erhalten :

$$A = \frac{\lambda}{d\lambda} = \lambda \cdot \frac{ne}{sd}$$

Um A möglichst gross zu machen, wurde die Spaltbreite s so klein als möglich und der Quotient $\frac{e}{d}$ bei der Auswahl des Gitters möglichst gross gewählt. Die Spaltbreite wurde auf 0.006 mm eingestellt und ein 3m - Gitter mit 576 Strich /mm verwendet. Die Dispersion des Spektrums erhielten wir in Abschnitt B II 4 a) gleichfalls als eine Funktion von $\frac{e}{d}$ sowie des Beugungswinkels ψ :

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{ne}{d \sin \psi}$$

Eine grosse Dispersion ist wegen der Grobkörnigkeit der in Betracht kommenden Photoplatten bei der Aufnahme und Photometrierung eng benachbarter Linien vorteilhaft.

Den Glanzwinkel φ in Einfallrichtung, durch den dann der Beugungswinkel ψ festgelegt ist, wählten wir zu 2.5° als Mittel zwischen ausreichendem Reflexionsvermögen des Gitters, einer grossen Dispersion und der erreichbaren Einstellgenauigkeit.

2. Beschreibung des Spektrographen :

a) Spektrographengehäuse

Abb. 6 zeigt den Aufbau des Spektrographen. P ist eine quadratische Platte aus rostfreiem Stahl mit einer Kantenlänge von 345 mm und einer Dicke von 27 mm. Sie ist auf beiden Seiten mit einem in der Abbildung nicht sichtbaren

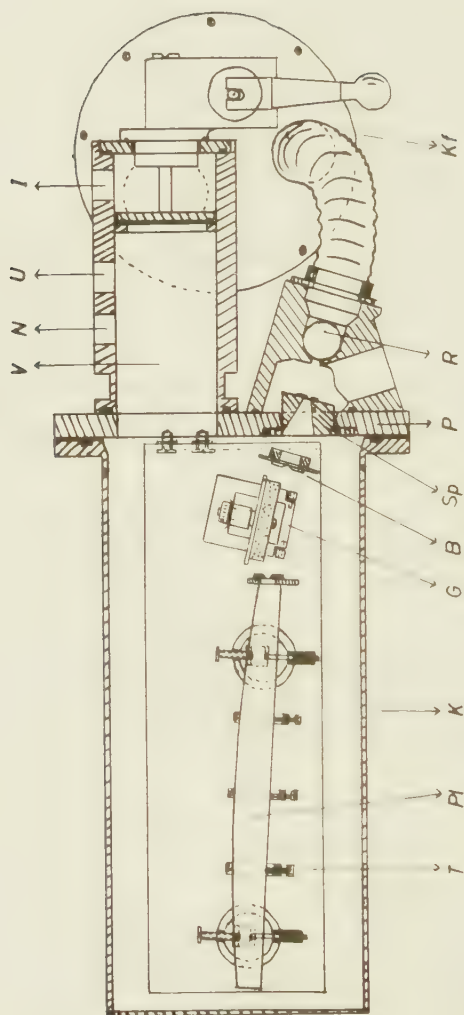


Abb. 6: Spektrograph (Aufsicht)

Maßstab 1:5x2

Gestell verschraubt, das auch die Schienen zum Abrollen des Kessels K trägt. Die Platte enthält zwei Bohrungen von 54 und 100 mm Durchmesser. In die eine wird der Spaltträger Sp eingeschoben und an die Plattenrückseite im Kesselinneren festgeschraubt. Die andere Öffnung verbindet den Kesselraum mit dem Ventilblock V. An P ist ein horizontaler Träger T aus rostfreiem Stahl angeschraubt, dessen Oberfläche plan geschliffen ist. T kann beim Anschrauben an P mit einer Wasserwaage in die Horizontale gebracht werden, nachdem zuvor der Spektrograph durch Verstellen der Schraubfüsse unter dem Traggestell horizontal gestellt wurde. Der Gitterhalter G und die beiden Füsse des Plattenhalters Pl sind mit dem Träger T fest verschraubt.

Der Kessel K läuft auf den beiden Schienen des Trägergestells mit vier Rollen, die einzeln in der Höhe verstellt werden können, um gleichmässiges Ansitzen des Kessels an P zu gewährleisten. Er besteht aus einem längsgeschweissten V II A - Rohr von 5 mm Wandstärke und einem inneren Durchmesser von 245 mm. Das hintere Ende ist mit einem angeschweissten Deckel verschlossen, das vordere trägt einen Flansch, in den eine Nut eingedreht ist. Die Vakuumdichtung erfolgt wie bei allen anderen Flanschverbindungen mit einem nahtlosen Rundschaurring aus Neopren.

Die Röntgenröhre R und der Ventilblock V sind an die Vorderseite der Trägerplatte P angeschraubt. Die Röntgenröhre enthält zwei durch eine Öffnung von 1 cm Durchmesser verbundene Kammern, eine Vorkammer und die eigentliche Röntgenkammer, in die die Elektroden eingeführt werden. Seitlich an die Vorkammer ist eine Pumpleitung zu einer Öldiffusionspumpe angeschlossen, die die Aufgabe hat, das während der Messung durch den Spektrographenspalt eindringende Gas nicht in die Röhre gelangen zu lassen und direkt in die Vorpumpe zu befördern.

Von der Rückseite der Röntgenröhre führt ein Tombakschlauch zu einer Kühlfalle Kf für flüssige Luft, in die auch die Pumpleitung vom Kessel durch den Ventilblock V mündet. An der Unterseite der Kühlfalle ist eine weitere Öldiffusions-

pumpe angebracht. Sie evakuiert zunächst mit der anderen zusammen den Spektrographen und hält nach Schliessen des Ventils zum Kessel und Einlass des Messgases den Betriebsdruck in der Röntgenröhre aufrecht.

Die Kühlfalle ist mittels eines Zwischenflansches mit dem Ventilblock verschraubt, der eine Hebelventilmechanik (VH 64 - Balzers) enthält. Die Öffnungen N, U, I im Ventilblock dienen in der genannten Reihenfolge zur Einführung des Messgases über ein Nadelventil, zum Anschluss eines U-Rohrmanometers und einer Hochvakuummessröhre.

b. Vakuumpumpen und Vakuummessung :

Es werden zwei Öldiffusionspumpen Diff 120 der Firma Balzers benutzt, die mit einer zweistufigen Rotationspumpe DUO 5 verbunden sind. Der Spektrograph ist in 60 min nach dem Einschalten der beiden Diffusionspumpen auf einen Druck von 1.0×10^{-5} Torr ausgepumpt. Der Enddruck nach Einfüllen von flüssiger Luft in die Kühlfalle und bei Verwendung von Ceolith als ÖladSORPTIONSMittel über der Hilfspumpe beträgt 2×10^{-6} Torr. Die Undichtigkeit, gemessen an dem zeitlichen Druckanstieg, ist kleiner als 1×10^{-5} Torr . l . sec⁻¹.

Der Druck wird im Bereich von 1 bis 10^{-2} Torr mit zwei thermoelektrischen Messzellen gemessen. Eine davon dient zur Kontrolle des Vorvakuaums der Öldiffusionspumpen, die zweite befindet sich an einer in der Abb. 6 nicht gezeichneten Öffnung an der Unterseite des Ventilblocks.

Zur Messung des nach Absperren des Ventils in den Kessel eingelassenen Gases dient ein mit Diff foil 71 gefülltes U-Rohrmanometer ($\rho = 0.877 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Der Druck im Hochvakuumbereich wird mit einem Ionisationsmanometer IMG 1 (Balzers) gemessen. Sein Messbereich umfasst $1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-8}$ Torr.

c. O p t i k :

Die optische Einrichtung des Spektrographen enthält folgende Teile : Spektrographenspalt, Blende, Gitterhalter mit Beugungsgitter und Plattenhalter. Einen Überblick über die Montage der Teile gibt Abb. 6. Sie werden im folgenden einzeln beschrieben.

c₁. Spektrographenspalt :

Abb. 6 zeigt den Spaltträger Sp im Längsschnitt und seine Befestigung an der Platte P. Der vordere Teil ragt in die Vorkammer der Röntgenröhre hinein, an deren Seite das durch den Spalt strömende Gas abgepumpt wird. Der Spalt wird von zwei Backen aus rostfreiem Stahl gebildet, deren Abstand mit Hilfe einer Schraube verändert werden kann, die in eine V-förmige Kerbe am oberen Ende der Backen eingreift. Der Öffnungswinkel der Kerbe bestimmt die Spaltbreitenänderung pro Schraubenumdrehung. Den Gegendruck erzeugen zwei Federn. Die Einstellung der Spaltbreite geschieht durch Zwischenlegen dünner Folien, deren Dicke mit einer Mikrometerschraube gemessen wird, und Verengung des Spaltes soweit, bis sich die Folie gerade noch herausziehen lässt.

Hinter den Spalt, am Boden der konischen Öffnung des Spaltträgers, wird ein Fenster eingesetzt, um den Gaseintritt in die Röntgenröhre zu verkleinern. Es besteht aus einem kleinen Stahlring mit einem inneren Durchmesser von 6.5 mm, der fugendicht in das Ende der konischen Bohrung einpasst und mit einer 200 μ m dicken Zaponlackfolie bedeckt ist. Der Rand des Ringes wird mit wenig Zaponlacklösung angefeuchtet, damit er ringsum ankleben kann. Die Durchlässigkeit des Fensters beträgt immer noch $5.0 \times 10^{-3} \text{ Torr.l.sec}^{-1}$, da solche dünnen Folien nicht mehr gasdicht sind.

c₂. Blende :

Zwischen dem Spalt und dem Beugungsgitter befindet sich eine Blende B, die die ausgeleuchtete Breite der Gitterfläche bestimmt (Abb. 6 und Abschnitt B II 4 b)). Eine auf die Rück-

seite der Blende geklebte Staniolfolie mit passend geschnittener Öffnung bestimmt die vertikale Divergenz der einfallenden Strahlung. Die Blende kann um eine durch ihren Mittelpunkt gehende horizontale Achse gedreht werden, um die Backen parallel dem Spektrographenspalt einstellen zu können.

c₃. Gitterhalter mit Beugungsgitter :

Abb. 7 zeigt den Gitterhalter mit eingesetztem Beugungsgitter in der Seitenansicht. Es sind folgende Einstellungen des Gitters möglich, deren Kombination es erlaubt, das Beugungsgitter in alle gewünschten Lagen zu bringen :

1. Längs- und Querverschiebung in der horizontalen Ebene mit Hilfe eines Kreuzzisches. Für den Quertrieb sind wegen der besseren Übersicht die beiden Verstellerschrauben nicht gezeichnet.
2. Neigung des Gitters um die den Gittermittelpunkt berührende horizontale Tangente. Diese Bewegung ist als Pseudoneigung ausgeführt, d.h. bei der Neigung des Gitters muss man zunächst eine Verlagerung des Gittermittelpunktes in Kauf nehmen. Er bewegt sich dabei auf einem Kreis mit dem Radius, dessen Länge der Verbindungslinie Drehzapfen - Gittermittelpunkt entspricht. Durch eine Längsverschiebung des Kreuzzisches kann aber ein Punkt der Gitteroberfläche wieder in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Lage des Gittermittelpunktes gebracht werden. Die verbleibende kleine Verschiebung des Gittermittelpunktes längs des vertikalen Grosskreises der Kugeloberfläche ist bei den notwendigen kleinen Verstellungen unerheblich.
3. Drehung des Gitters um die den Gittermittelpunkt berührende vertikale Tangente zur Einstellung des Einfallswinkels der Strahlung.
4. Drehung des Gitters um die horizontale durch den Gittermittelpunkt laufende Achse.

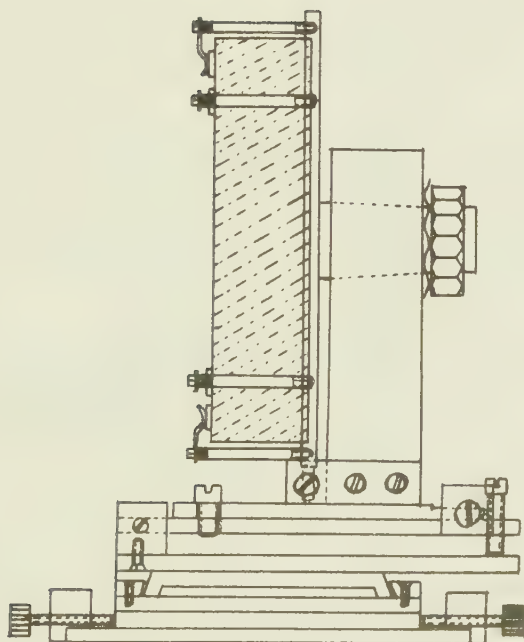


Abb. 7 : Gitterhalter mit eingesetztem

Beugungsgitter, Maßstab 1 : 1x2

Alle Teile des Gitterhalters sind aus Bronze (Aeterna VL 22) gefertigt. Die Gleitbahnen und der Drehkonus sind mit Leybold-Hochvakuumfett R gefettet. Die Verstellschrauben haben eine Gewindesteigung von 0.5 mm / Umdrehung.

c₄. Plattenhalter :

Abb. 6 und 8 zeigen den Plattenhalter im Einbau, bzw. seinen Querschnitt. Er ist aus Aluminium gefertigt und die beiden Stirnflächen des U - förmigen Rahmens sind in ihrer Länge mit einem Krümmungsradius von 1518 ± 1 mm hergestellt. Das entspricht dem halben Krümmungsradius des Beugungsgitters, denn die beiden Flächen, an denen die Photoplatten anliegen, müssen in ihrer Krümmung mit dem Rowlandkreis übereinstimmen. Der Plattenhalter ist auf der Unterseite an beiden Enden mit je einem Stahlblockchen verschraubt, das vorne und hinten je eine V-förmige Einkerbung trägt, in die eine Bolzenfeder, bzw. eine Verstellschraube eingreifen. Die Blockchen gleiten bei der Verschiebung des Plattenhalters auf je einem Aluminiumblock, der mit der Trägerplatte T aus Abb. 6 fest verschraubt ist.

An dem gitterseitigen Ende des Plattenhalters ist eine zusätzliche Blende angebracht, deren eine Schneide das direkt gespiegelte Bild (0 - te Ordnung des Gitters) ausblendet und die andere als zusätzliche Streulichtblende dient. Die Photoplatten werden mit drei Halteklammern befestigt (Abb. 6 u. 8). Die Plattenstärke darf bei einem Krümmungsradius von 1518 mm nicht grösser als 1 mm sein. Die Halteklammern garantieren eine gleichmässige Anpressung, wie man aus dem Abdruck nach der Entwicklung sehen kann. Zum Schutz der Platten vor rückseitigem Streulicht wird vor der Befestigung eine Staniolfolie hinterlegt.

Mit dieser Konstruktion können bei streifendem Einfall keine Filme verwendet werden. Versuche, bei denen Filme mit der Rückseite auf eine Glasplatte gelegt wurden und samt dieser mit fünf Halteklammern befestigt wurden, misslangen insofern, als die Spektrallinien immer gekrümmt waren, so dass eine genaue Abstandsmessung nicht möglich war.

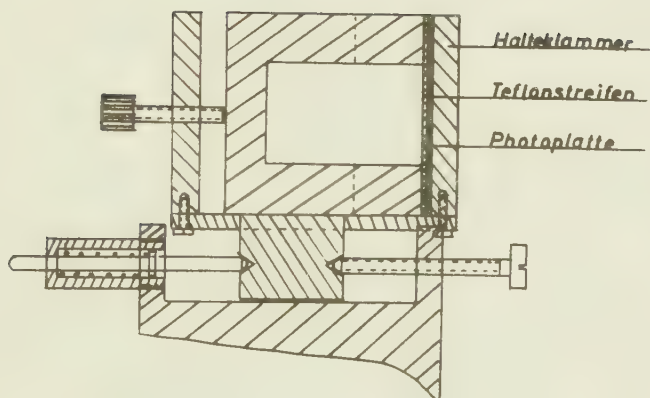


Abb. 8 : Plattenhalter (Querschnitt im Maßstab 1:1x2)

d. Röntgenröhre :

Die Röntgenröhre besteht aus drei Teilen, der Röhrenkammer, dem Kathodeneinsatz und der Anode. Abb. 9 zeigt die Röhre im Längsschnitt. Die Röhrenkammer befindet sich in einem verchromten Stahlblock, der an der Trägerplatte P des Spektrographen befestigt wird (Abb. 6). Der Kopf des Spaltträgers reicht dann in eine in den Block gedrehte Vorkammer hinein, die eine seitliche Öffnung von 50 mm Durchmesser hat, an die die Hilfspumpe über eine Leitung angeschlossen ist. Die Verbindung zur Röhrenkammer ist eine Blende von 6 mm Länge und 1 mm Breite. Das Querschnittsverhältnis der beiden Öffnungen bestimmt den Nutzeffekt der Hilfspumpeneinrichtung. An der Rückseite der Röhrenkammer ist eine 64 mm weite Öffnung angebracht, an die ein Tombakschlauch angeschlossen ist, der die Verbindung zur Kühlfalle und Diffusionspumpe herstellt.

Der Kathodeneinsatz sitzt in einem Glasrohr, das mit einem Pertinaxflansch auf dem Röhrenblock befestigt wird. Der Block hat dafür eine Nut, in die ein Neopren - Ring eingelegt wird. Am oberen Ende des Glasrohres ist der Kathodeneinsatz mit Hilfe eines weiteren Pertinaxflansches befestigt. Der Einsatz besteht aus einem Rundflansch aus vernickeltem Stahl von 65 mm Durchmesser, der in der Mitte eine 3 mm weite Bohrung für die Stromdurchführung hat und an den ein 135 mm langes Stahlrohr angeschraubt ist. Der Mantel des Stahlrohres ist mit Löchern versehen, um ein schnelles Evakuieren zu erreichen.

Der eine Pol der Heizstromzuführung für den Glühdraht wird direkt an den metallischen Einsatz gelegt, der andere an die vom Metall durch Teflon isolierte, vakuumdichte Stromdurchführung. Der Heizkreis liegt mit dem Kathodeneinsatz und Glühfaden auf Hochspannung gegen Erde. Am unteren Ende des Stahlrohres ist die Kathodenhalterung angebracht. Sie besteht aus Ergon (Steatit Magnesia) und hat Bohrungen zum Einführen des Glühdrahtes und seiner beiden Haltestifte .

Die Verbin -

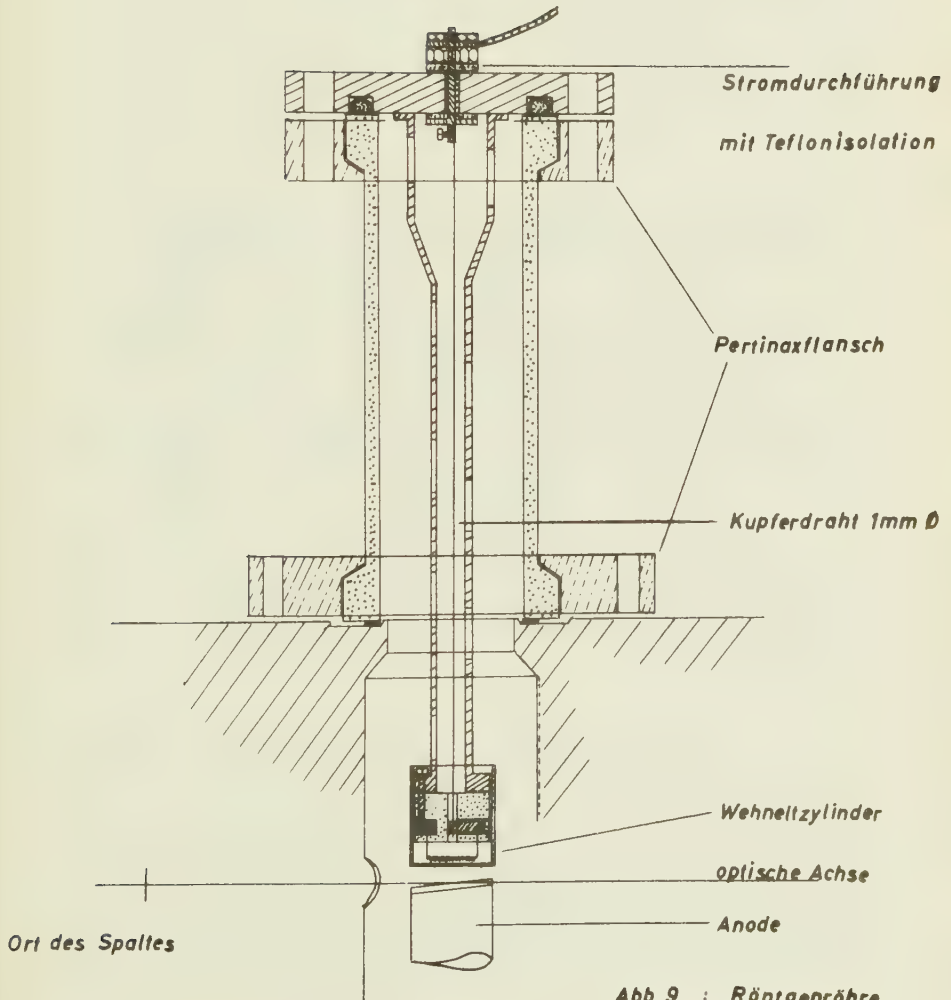


Abb. 9 : Röntgenröhre

Maßstab 1 : 1x2

derung von der Stromdurchführung zu dem einen Halterungsstift des Glühdrahtes ist ein 1 mm dicker Kupferdraht. Da er sich während des Betriebes erwärmt und ausdehnt, steht er in einem Glasrohr, das einen Kontakt mit dem Rohrmantel verhindert.

Über den Kathodenhalter ist ein Stahlzylinder geschoben, dessen Stirnfläche einen $11 \times 2 \text{ mm}^2$ grossen Schlitz enthält. Der Zylinder dient als Wehneltzylinder zur Fokussierung der Elektronen auf die Anode und kann in verschiedenen Abstand von der Anode gebracht werden. Der Glühdraht ist eine 1 cm lange und 1 mm breite Wendel aus Wolframdraht von 0.3 mm Dicke.

Der Elektronenstrom erzeugt auf der Anodenfläche einen strichförmigen Brennfleck von 10 mm Länge, dessen Breite durch Verschieben des Zylinders geändert werden kann.

Die Anode ist aus einem Kupferblock gedreht und trägt am unteren Ende einen Flansch mit Nut, mit dem sie am Rohrenblock befestigt wird. Das Anodenmaterial ist unter einem Winkel von 5° auf das obere Ende hartgelötet. Es wurden eine Wolfram-, eine Kupfer- und eine Silberanode hergestellt. Die Anodenfläche wird durch Wasserzulauf gekühlt.

Man erhält bei einem Neigungswinkel von 5° mit einer Brennfleckgrösse von $10 \times 1 \text{ mm}^2$ nach dem Strichfokusprinzip einen wirksamen Brennfleck von nur $1 \times 1 \text{ mm}^2$ in Richtung des Spaltes, also eine günstige Intensitätsausnutzung der erzeugten Strahlung.

e. Hochspannungserzeugung:

Abb. 10 zeigt die Spannungs- und Stromversorgung der Röntgenröhre R. Sie wird mit geglätteter Wechselspannung betrieben, wozu der Glättungszusatz bestehend aus zwei parallelschalteten Siliziumgleichrichtern (Siemens Type V 3000 C 20) und zwei Kondensatoren von je $1 \mu\text{F}$ besteht. Die Netzspannung wird einem magnetischen Spannungsstabilisator entnommen. Der

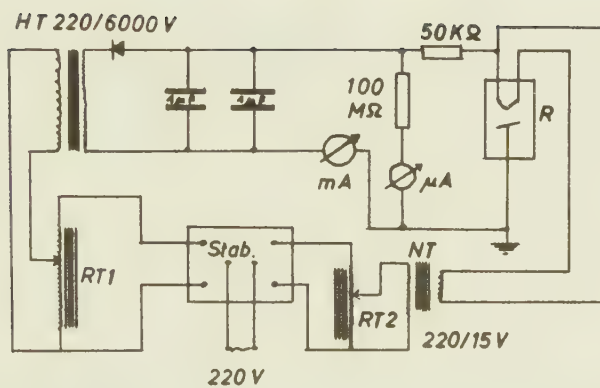


Abb. 10 : Spannungs - und Stromversorgung

der Röntgenröhre

Eingang des Hochspannungstransformators HT und des Niederspannungstransformators NT wird mit Hilfe der Regeltransformatoren RT1 bzw. RT2 reguliert. Bei dem Niederspannungstransformator sind Primär- und Sekundärwicklung voneinander hochspannungs isoliert. Die Röhrenspannung kann an einem Mikroamperemeter mit vorgeschaltetem Höchstohmwiderstand von $100\text{ M}\Omega$ und der Röhrenstrom an einem Milliampere meter abgelesen werden. Mit der Röhre ist ein Sicherheitswiderstand von $50\text{ k}\Omega$ und eine Sicherung gegen Überbelastung in Reihe geschaltet.

3. Justierung des Gerätes :

Die Justierung des Spektrographen geschieht in folgenden Schritten :

a. Vorjustierung :

Das Gerät wird durch Verstellung der Schraubfüsse des Trägersgestellts waagrecht gestellt und der Tisch für die optischen Teile horizontal angeschraubt. Zur Kontrolle dient dabei eine Wasserwaage ($1\text{ Teilstrich} = 0.64 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$).

Dann werden Gitter- und Plattenhalter mit dem Tisch verschraubt. Die Groborientierung dieser Teile zueinander ist durch die Lage passender Schraublöcher im Tisch bestimmt. Die Vorjustierung ist nur vor der ersten Inbetriebnahme notwendig.

b. Einstellung der Spaltbreite und Einsetzen des Spaltträgers:

Die Spaltbreite wird mit Hilfe von Glimmerblättchen eingestellt, die man aus einer Glimmerplatte durch Abspalten in jeder Dicke bis zu einigen μ erhalten kann. Die Dicke wird mit einer Mikrometerschraube gemessen und die eingestellte Spaltweite kann dann durch folgendes optisches Verfahren nachgeprüft werden. Der Spalt wird von hinten mit parallelem

Rotlicht ($\lambda = 0.65\mu$) beleuchtet und das entstehende Beugungsbild auf einem Film aufgenommen. Aus den Abständen der Nebenmaxima vom Hauptmaximum lässt sich bei bekanntem Abstand zwischen Spalt und Film die Spaltbreite auf $\pm 1\mu$ bestimmen. Die Beziehung für Ablenkungswinkel bis zu einigen Graden lautet :

$$B = n \lambda \cdot \frac{a}{x}$$

Darin bedeuten :

B = Spaltbreite

n = Ordnungszahl des Nebenmaximums

λ = Wellenlänge

a = Abstand zwischen Spalt und Film

x = Abstand zwischen Haupt- und Nebenmaximum der Ordnungszahl n

Nach Einstellen der Spaltbreite und optischer Kontrolle wird der Spaltträger in die Bohrung der Platte P (Abb. 6) eingeschoben und auf Ansitz festgeschraubt.

c. Grobeinstellung der Entfernung Gittermittelpunkt - Spalt :

In den Gittersitz auf der Trägerscheibe des Gitterhalters wird eine Aluminiumscheibe mit der gleichen Dicke wie der Glaskörper des Gitters eingesetzt und die Entfernung der Scheibenmitte zum Spalt durch Bewegen des Kreutztisches auf ± 0.2 mm eingestellt. Zur Einstellung dient eine Messlehre. Gleichfalls wird durch Veränderung der Neigung die Oberfläche nach Augenmass dem Spalt parallel gestellt.

d. Aufstellen der Blende :

Zur Bündelbegrenzung und Ausleuchtung der Gitterfläche dient eine Blende mit verstellbaren Spaltbacken (Abschnitt 2 c₂). Ihre Spaltbreite wird gleich der des Spektrographenspaltes eingestellt und die Halterung so auf dem Tisch fest-

geschraubt, dass ein enges Lichtbündel einer Lampe durch Hilfs- und Spektrographenspalt auf die Mitte der Anodenfläche fallen kann. Damit ist die optische Achse in Einfallrichtung festgelegt.

- e. Einstellung des Gitterhalters parallel der optischen Achse, Nulleinstellung des Winkels :

Zur Einstellung des Gitterhalters parallel der optischen Achse wird ein Hilfsspalt von 15μ Breite und 12 cm Länge verwendet, der von zwei sauberen Glasscheiben mit zwei an den Rändern zwischengelegten Folien gebildet wird. Der Hilfsspalt wird auf die oben erwähnte Aluminiumscheibe aufgeklebt. Der Gitterhalter wird nun so lange in der Längsrichtung des Kreuztisches verschoben und gleichzeitig um eine vertikale Achse gedreht, bis das Licht einer in der Röntgenröhre angebrachten Lampe durch den Hilfsspalt sichtbar wird. Die Genauigkeit der Einstellung ist gegeben durch das Verhältnis b/l im Winkelmass, wobei B die Breite und l die Länge des Hilfsspalt sind, und ist mit den angegebenen Daten besser als $\pm 1'$.

- f. Einstellung des Glanzwinkels in Einfallrichtung :

Der Hilfsspalt wird nach der Einstellung der Null-Lage des Gitterhalters abgenommen und durch eine oberflächenversilberte Glasplatte ersetzt. In einigen Metern Entfernung wird eine Mattscheibe mit Skala aufgestellt und das Licht einer Projektionslampe, das an dem Spiegel reflektiert wird, aufgefangen. Der Gitterhalter wird soweit gedreht, bis sich die Lichtmarke um den berechneten doppelten Winkelabstand verschoben hat. Die Genauigkeit der Winkeleinstellung beträgt $\pm 1'$.

- g. Ausleuchtung der Gitterfläche :

Nach Entfernung der Aluminiumscheibe mit dem Spiegel wird das Gitter eingesetzt und mit den Halteklammern befestigt.

Der Längsteil des Kreutztisches wird darauf so verschoben, dass das von der Lampe in der Röntgenröhre kommende Licht das Gitter in der Mitte trifft. Dann wird die Blende soweit geöffnet, dass das Gitter in der gewünschten Breite ausgeleuchtet wird (Tab. 2 in Abschnitt BII 4b).

h. Einstellung des Plattenhalters.

Der Plattenhalter wird in die Trägerblöcke eingesetzt und durch Drehen der Justierschrauben so verschoben, dass die gekrümmte Anlagefläche für die Photoplatten mit dem Rowlandkreis übereinstimmt. Zur Kontrolle dient dabei eine mit dem Krümmungsradius des Rowlandkreises geschnittene Pappschablone, an der der Plattenhalter relativ zum Gitter orientiert wird. Diese Grobjustierung legt den Plattenhalter mit einer Genauigkeit von einigen zehntel Millimeter in der horizontalen Ebene fest.

i. Feinjustierung der Optik :

Auf dem Plattenhalter wird eine Mattscheibe befestigt und die vordere Justierschraube bewegt, bis das Spiegelbild des beleuchteten Spaltes oberhalb der Schraube scharf erscheint. Die Scharfeinstellung des Spiegelbildes kann durch kleine Verschiebungen des Gitterhalters in der Querrichtung des Kreutztisches unterstützt werden. Das andere Ende des Plattenhalters wird mit Hilfe von Probeaufnahmen von Röntgenspektren eingestellt. Sollten die Spektrallinien auf der Photoplatte schräg verlaufen, so kann das durch Neigung und Drehung des Gitters in der vertikalen Ebene mit Hilfe der entsprechenden Justierschrauben am Gitterhalter korrigiert werden.

D. Messungen der Absorptionsspektren und
Berechnung der Bindungsenergien

I. Behandlung und Auswertung der photographischen Aufnahmen :

Zur Aufnahme der Röntgenspektren benutzten wir die SWR-Platten der Eastmann Kodak Company, Rochester, N.Y. Freundlicherweise wurden uns auch von der Kodak-Pathé, Vincennes, vierundzwanzig Filmstreifen SC5 zur Verfügung gestellt. Wir fanden, dass die SC5-Filme im untersuchten Bereich von 10 - 50 Å dreimal empfindlicher als die SWR-Platten sind. Leider konnten wir die Filme nicht zu quantitativen Messungen verwenden, da es nicht gelang, sie so plan an den Plattenhalter anzulegen, wie es bei streifendem Einfall zur Erzielung gleichmassiger Linienabstände notwendig ist. Für beide Emulsionen verwendeten wir den Kodak D-19b Entwickler, der stets mit destilliertem Wasser angesetzt und im Verhältnis 1 : 1 verdünnt wurde. Die besten Aufnahmen wurden immer bei Entwicklertemperaturen unter 15°C erhalten, ohne dass die Gründe dafür im Einzelnen angegeben werden können.

Die Photometrierung der Aufnahmen geschah mit dem registrierenden Mikrophotometer L 459 der Firma Hilger & Watts. Um die Kornschwankungen in den Photometerkurven auszugleichen, wurde jedes Spektrum mindestens viermal an verschiedenen Stellen seiner Längsrichtung durchfahren und die erhaltenen Kurven übereinander auf transparentes Millimeterpapier übertragen. Die resultierende Photometerkurve lässt dann noch sehr schwache Linien gut erkennen, die aus der Körnigkeit einer einzelnen Kurve sonst nicht hervorgetreten wären. Die Grenze der Sichtbarmachung von Details in den gemittelten Kurven stimmt mit der der visuellen Sichtbarkeit bei unmittelbarer Ansicht der Platten überein.

II. Messergebnisse und empirische Ermittlung der Bindungsenergien.

Die Bindungsenergien der 1s-Elektronen können nicht ohne weiteres den beobachteten Absorptionsspektren entnommen werden. Die K-Kanten haben eine komplexe Struktur, die sich aus diskreten Absorptionslinien und einer kontinuierlichen Absorptionsbande zusammensetzt. Im Falle von Atomen der ersten Achterperiode handelt es sich bei den Absorptionslinien um die Übergänge $1s \rightarrow 3p$, $1s \rightarrow 4p$, $1s \rightarrow 5p$, und bei der kontinuierlichen Absorption um den Übergang $1s \rightarrow \infty p$ und in das angrenzende Kontinuum. Bei den Atomen und den Molekülen, die man nach der Entfernung eines Elektrons aus dem K-Niveau bezüglich ihrer effektiven Ladung in den äusseren optischen Niveaus als wasserstoffähnlich betrachten kann, lässt sich mit mindestens zwei beobachteten Absorptionslinien eine Serienformel für die optischen Niveaus aufstellen, der die Bindungsenergie als Grenzwert für $1s \rightarrow \infty p$ entnommen werden kann⁵⁰⁾.

Wainschein, Narbutt und Barinski benutzten die Theorie der Absorptionsspektren einatomiger Gase auch zur Deutung der Spektren der mehratomigen Gase, wie HCl , Cl_2 , H_2S , SO_2 , HBr , $GeCl_4$ im konventionellen Röntgengebiet. Die Anwendung der Theorie einatomiger Gase auf mehratomige setzt eine einfache Überlagerung der Absorptionsspektren der einzelnen Atome im Molekül voraus, so dass das beobachtete Absorptionsspektrum als Atomspektrum betrachtet werden kann. Diese Annahme haben wir auch bei der Deutung der von uns gemessenen Spektren von N_2 , O_2 und CO_2 gemacht.

1. Neon :

Die Absorptionskante von Neon wurde im Zusammenhang mit der Berechnung der Bindungsenergie des 1s-Elektrons von Kohlenstoff in Methan mit Hilfe des Pseudoneonmodells⁵¹⁾ gemessen. Ihr Wert wurde schon früher von Brogren⁵²⁾ mit einem Kristallspektrographen ermittelt. Trotzdem war es von

Interesse zu sehen, inwieweit die Ergebnisse auch mit einem Gitterspektrographen gewonnen werden können.

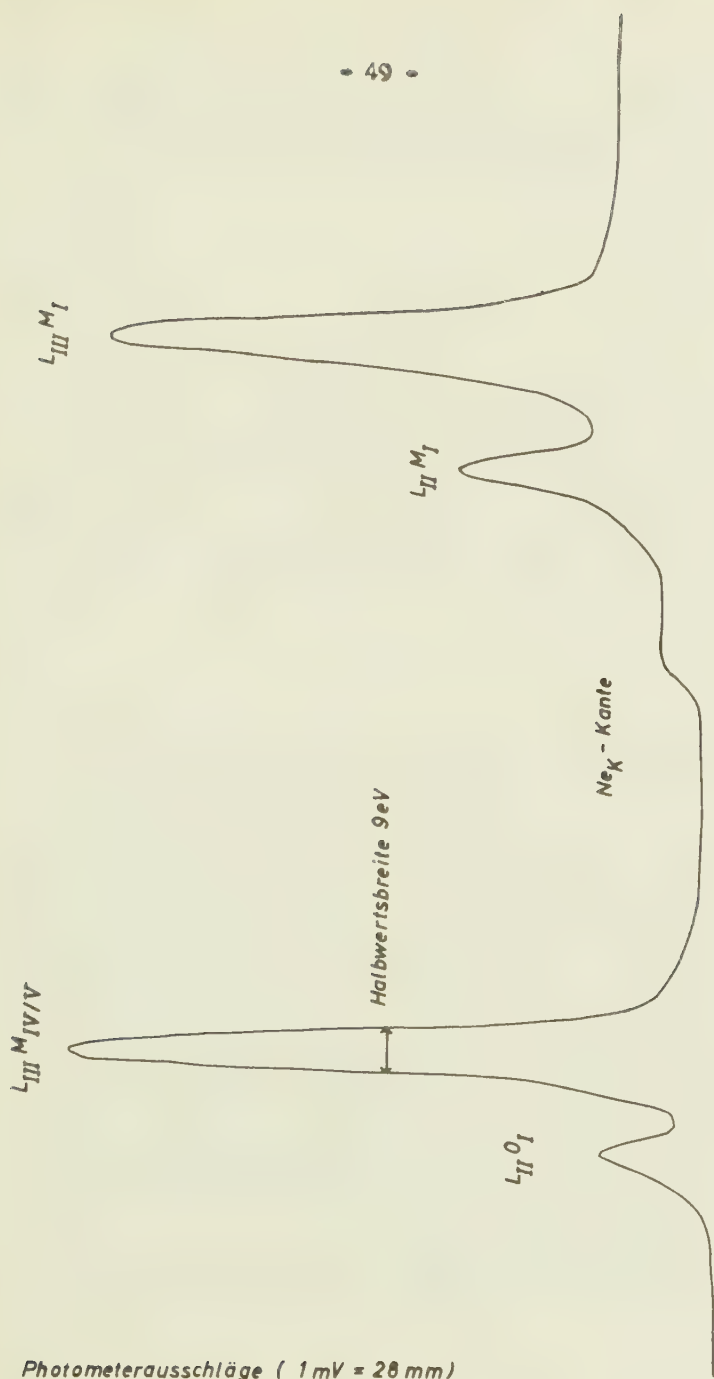
Abb. 11 zeigt die Photometerkurve einer Aufnahme der Neon-Absorption. Es wurde eine Kodak SWR-Platte verwendet. Die Versuchsdaten waren :

Röhrenspannung	: 5 kV	Druck in der
Röhrenstrom	: 10 mA	Röntgenröhre: 1.2×10^{-5} Torr
Belichtungszeit	: 5 Std.	(gemessen mit einem Ionisationsmanometer in Luft-äquivalenten)
Anode	: Kupfer	Entwickler : Kodak D-19b, 1:1 verd.
Neondruck im Spektrographen	: 1.5 Torr	Entwicklungszeit: 4 min.
		Entwicklertemp. : 12.5°C

Auf der Aufnahme sind vier Emissionslinien der Kupferanode zu sehen, von denen drei als Bezugslinien verwendet wurden. Ihre Werte sind folgende :

Wellenlänge in Å	Bez.n. Siegbahn	Niveaubez.n.Bohr u. Koster
13. 053 53)	χ_2	$L_{II}O_I$
13. 330 53)	α_2/α_1	$L_{III}M_{IV/V}$
14. 910 54)	η	$L_{II}M_I$
15. 296 53)	l	$L_{III}M_I$

In der Photometerkurve ist weiter zwischen den beiden Kupferdoublets eine Schwärzungsdiskontinuität des Untergrundes zu sehen, die durch den K-Absorptionssprung des Neons verursacht wird. Vergleicht man die Höhe des Kontinuums an den beiden Seiten des rechten Kupferdoublets, so sieht man an der kurzwelligen Seite noch einen Absorptionssprung, für den wir keine Erklärung gefunden haben. Er kann weder durch Neon noch durch Kupferabsorption in der Anodenoberfläche verursacht sein und muss als ein sekundärer photographischer Effekt gedeutet werden, der die Deutlichkeit der Neon-Kante sehr beeinträchtigt.



13053	13330	1434	1495	15296	Wellenlänge in Å
-------	-------	------	------	-------	------------------

Abb. 11 : Cu_L -Spektrum mit Ne_K -Kante

Der Wellenlängenwert des Neon-Absorptionssprunges wurde durch quadratische Interpolation mit Hilfe der von Tyrén gemessenen drei Kupferlinien bestimmt. Wir erhielten bei drei Aufnahmen folgende Werte :

Platte	I	:	14. 37 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
"	II	:	14. 35
"	III	:	14. 31
			14. 34 $\pm$ 0.03 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$

oder in Energieeinheiten eV umgerechnet 864.4 ± 1.8 eV. Die von Tyrén nicht gemessene Kupferlinie wurde ebenfalls durch quadratische Interpolation bestimmt und folgende Werte gefunden:

Platte	I	:	14. 94 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
"	II	:	14. 94
"	III	:	14. 96
			14. 95 $\pm$ 0.01 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$

Die Streuung der Messwerte der gut definierten Kupferlinie ist dreimal kleiner als die des Ne-Absorptionssprunges.

Zur Deutung des Absorptionssprunges benutzen wir die Ergebnisse von Brogren und stellen fest, dass die von ihm beobachtete Feinstruktur in einen Wellenlängenbereich von $55.4 \text{ XE} = 0.056 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ ($1000 \text{ XE} = 1.00202 \pm 0.00003 \overset{\circ}{\text{\AA}}$) fällt, unser Auflösungsvermögen aber nur $0.03 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ beträgt, eine Feinstruktur also nicht erwartet werden kann. Wir ordnen deshalb den von uns gemessenen Wert dem "inflexion point " auf der langwelligen Seite der ersten Absorptionslinie zu, die nach Brogren dem Übergang $1S \rightarrow 3P$ entspricht. Zur Berechnung der Ionisierungsgrenze müssen wir zum Energiewert des "inflexion point " die Hälfte der Halbwertsbreite der Linie $1S \rightarrow 3P$ addieren und die Energiedifferenz zwischen dieser Linie und der Ionisierungsgrenze. Die Summe beträgt:

$$0.34 + 3.02 = 3.36 \text{ eV}$$

Wir erhalten also :

$$E_K = 864.4 + 3.36 = \underline{867.8 \pm 1.8 \text{ eV}}$$

das entspricht

$$\lambda_K = 14.28 \text{ \AA}$$

Brogren erhielt

$$E_K = \underline{870.10 \pm 0.05 \text{ eV}}$$

das entspricht

$$\lambda_K = 14.246 \text{ \AA}$$

Vergleicht man die beiden Werte, so ist die Differenz von 2.3 eV etwas grösser als unsere Fehlergrenze, was auf die systematischen Abweichungen der beiden Wellenlängenmessverfahren zurückzuführen ist.

2. S t i c k s t o f f :

Die K-Kante von Stickstoff wurde von F.C. und L.P. Chalklin⁵⁵⁾ und von Magnusson⁵⁶⁾ gemessen. Erstere geben einen Wert von $\lambda_K = 31.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ oder umgerechnet $E_K = 400 \pm 2.6 \text{ eV}$ an. Dieser Wert bezieht sich auf den steilen Intensitätsabfall an der kurzwelligen Grenze der Stickstoff-Emissionslinie, der aber nach Siegbahn und Magnusson⁵⁷⁾ für die Emissionslinie selbst charakteristisch ist und nicht als Absorptionserscheinung gedeutet werden kann. Magnusson dagegen beobachtete eine ausgeprägte Feinstruktur innerhalb des Absorptionsbereiches, die nichts mit der kurzwelligen Grenze der Emissionslinie zu tun hat. Man sieht in seiner Photometerkurve des N_2 -Absorptionsspektrums die N_K -Emissionslinie bei $31.61 \text{ \AA}$, den K-Absorptionsbereich zwischen 30 und $31 \text{ \AA}$ und darin eine scharfe Absorptionslinie bei $30.91 \text{ \AA}$.

Wir konnten diese Struktur der Stickstoffabsorption bestätigen, wie unsere Photometerkurve in Abb. 12 zeigt. Die

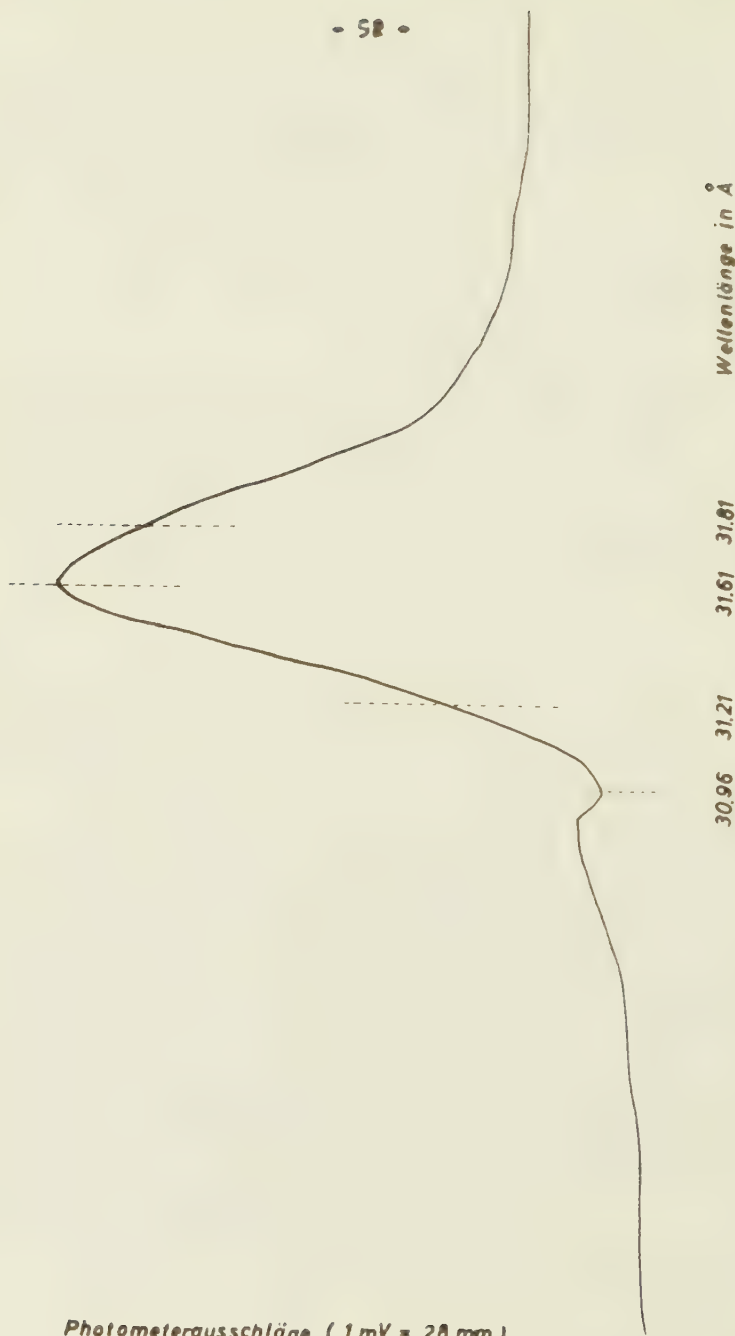


Abb. 12: K_{α} -Emissions- und Absorptionsspektrum

Versuchsdaten dieser Aufnahme waren folgende :

Röhrenspannung	: 6 kV
Röhrenstrom	: 10.5 mA
Anode	: Wolfram
Belichtungszeit	: 6 Stunden
N ₂ -Druck im Spektrographen	: 2 Torr
Druck in der Röhre in Luftäquivalenten	: 4.1×10^{-5} Torr
Platte	: SWR
Entwickler	: Kodak D-19b, 1:1 verd.
Entwicklungszeit	: 6.3 min
Entwicklertemperatur	: 14.5°C

Es ist zunächst die sehr intensive Stickstoff-Emissionslinie zu sehen. Sie rührt von dem in die Röhre eingebrungenen Stickstoff her, der wahrscheinlich mit der Wolframanode am Brennfleck ein Nitrid bildet. Die Emissionslinie besteht aus drei Komponenten mit den Wellenlängen 31.23, 31.61 und 31.81 Å, wie wir auf einer Aufnahme feststellten, bei der die Stickstofflinie nur sehr schwach war und die Komponenten sich noch nicht vollständig überlagerten. An der kurzwelligen Seite folgt eine Absorptionslinie und dann der Übergang in die kontinuierliche Absorption.

Den Wellenlängenwert der Absorptionslinie bestimmten wir durch lineare Interpolation zwischen der Stickstoff- und der auf allen Aufnahmen sichtbaren Sauerstofflinie mit den Wellenlängenwerten:

O _K	:	23.62	Å	58)
N _K	:	31.61	Å	58)

Da die Absorptionslinie sehr nahe einer der Bezugslinien liegt, ist der Fehler durch die lineare Interpolation nicht gross, wenn auch die Dispersionskurve nicht linear verläuft. Berechnet man die Korrektur, so ergibt sich ein möglicher systematischer Fehler von + 0.02 Å oder - 0.24 eV.

Wir erhielten mit drei Aufnahmen folgende Werte :

Platte	I :	30. 97 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
"	II :	30. 96
"	III :	30. 95
		30. 96 $\pm$ 0.01 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ oder umgerechnet
		400.36 $\pm$ 0.12 eV

Bei dieser Absorptionslinie handelt es sich um den Übergang eines K-Elektrons in ein nicht besetztes optisches Niveau des Moleküls, worauf Prins⁵⁹⁾ zuerst hinwies. Folgt man seiner Überlegung, so ist es möglich, aus dem gemessenen Wert der Absorptionslinie die Bindungsenergie E_K eines 1s- Elektrons im Stickstoffmolekül zu bestimmen. Die Energie E_K setzt sich danach zusammen aus der Energie des Übergangs 1s $\rightarrow$ optisches Niveau und der Energie des Übergangs optisches Niveau $\rightarrow$ Kontinuum. Die Energie des ersten Übergangs hatten wir mit $\lambda = 30.96 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ zu 400.36 eV erhalten.

Beim Absorptionsvorgang wird die effektive Kernladungszahl für die L-Elektronen des einen Stickstoffatoms um eine Einheit grösser. Es entsteht ein sauerstoffähnliches Atom, mit dem zweiten Stickstoffatom zusammen also ein NO- ähnliches Molekül. Die Energie des Übergangs optisches Niveau Kontinuum ist somit annähernd gleich der Ionisierungsenergie von NO mit $9.5 \pm 0.1 \text{ eV}^{60)}$.

Danach wird die Bindungsenergie des 1s - Elektrons :

$$E_K = 409.86 \text{ eV}$$

Dieser Wert stimmt zwar recht gut mit dem von Mehlhorn aus Augerelektronenmessungen errechneten Wert von

$$E_K = 409.4 \pm 1.0 \text{ eV}$$

überein, doch bleibt die Berechtigung der Prins'schen Überlegung fraglich, da der Elektronenterm, aus dem beim NO die Ionisierung erfolgt, nicht gleich dem unbesetzten optischen Term beim Stickstoffmolekül gesetzt werden kann. Bei der Deutung des Sauerstoffspektrums wird nochmals auf diese Frage eingegangen.

3. Sauerstoff:

Die Lage der K-Absorptionskante von Sauerstoff wurde an O_2 und CO_2 gemessen. Die Bedingungen für die Aufnahme des Sauerstoffabsorptionsspektrums sind sehr günstig, da einmal die Bremsstrahlung im kurzwelligen Bereich sehr viel stärker als im langwelligen Bereich der Kohlenstoffabsorption ist, zum anderen die entstehende Sauerstoffemission eine scharf definierte Linie liefert, die eine Feinstruktur der Absorption an ihrer kurzwelligen Flanke nicht stört.

Abb. 13 zeigt die Photometerkurve je einer Aufnahme des O_2 - und des CO_2 -Absorptionsspektrums. Die Aufnahmebedingungen waren folgende :

	O_2 :	CO_2 :
Hochspannung	: 5 kV	6 kV
Röhrenstrom	: 10 mA	15 mA
Belichtungszeit	: 4 Std.	4 Std.
Anode	: Wolfram	Wolfram
Messgasdruck	: 2 Torr	2.5 Torr
Druck in der Röntgenröhre in Luftäquivalenten	: 4.1×10^{-5} Torr	8×10^{-6} Torr (Kondensation an der Kühlfalle)
Platte	: SWR	dto.
Entwickler	: Kodak D-19b, 1:1 verd. dto.	
Entwicklertemp.	: $14^\circ C$	$15^\circ C$
Entwicklungszeit	: 6 min	5 min

In den Photometerkurven ist zunächst die K-Emissionslinie des Sauerstoffs zu sehen. Die Form der Linie zeigt deutlich, dass sie drei Komponenten enthält, wie sie ja durch die Aufspaltung des L-Niveaus in L_I , L_{II} und L_{III} auftreten müssen. Nehmen wir für die mittlere intensivste Komponente den von Magnusson⁶²⁾ mitgeteilten Wert von $23,62 \text{ \AA}$ an, so ergibt sich für das Maximum der kurzwelligen Komponente $23,47 \text{ \AA}$ und für die langwellige $23,75 \text{ \AA}$. Die beiden Werte wurden an der 2. Ordnung ermittelt, wo sie deutlich getrennt erscheinen. Der der langwelligen Komponente stimmt gut mit dem auch von

Photometerausschläge (1 mV = 20 mm)

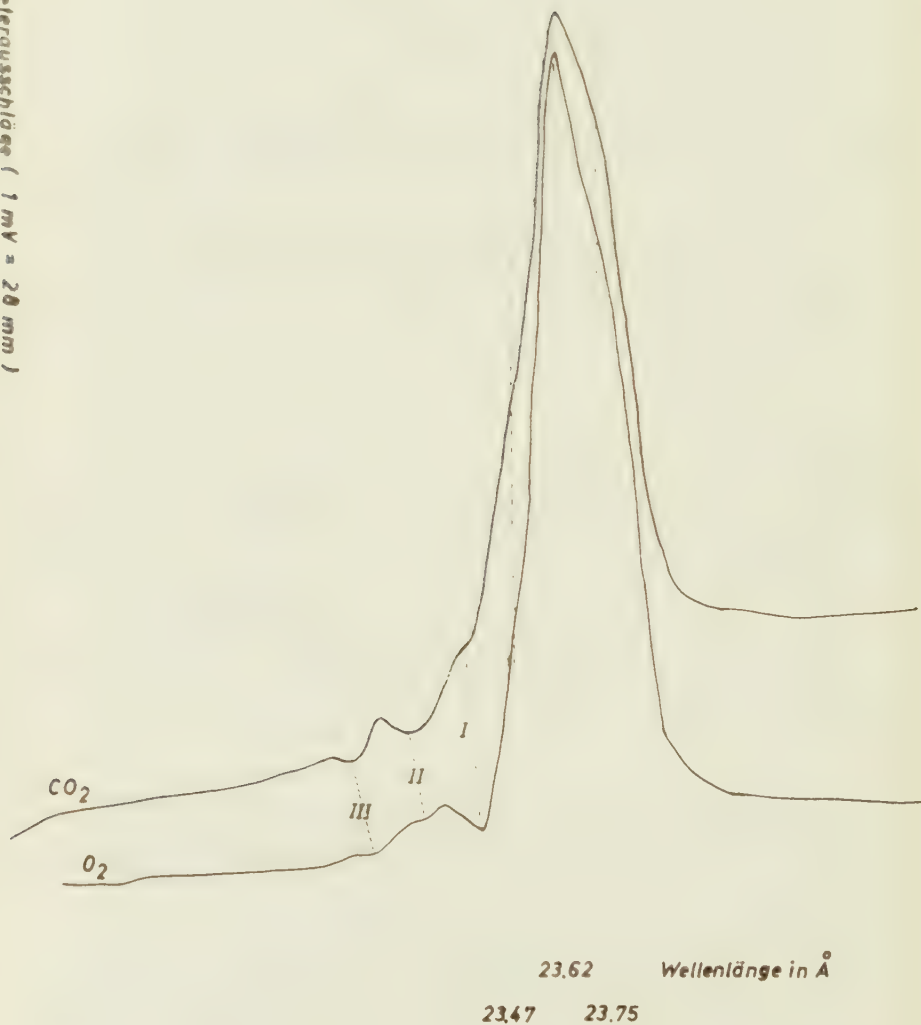


Abb. 13: O_K -Emissionsspektrum und

O_K -Absorption von O_2 und CO_2

Magnusson angegebenen Wert von $23.75 \text{ \AA}$ überein, dagegen zeigen die Werte für die kurzwellige Komponente eine grosse Differenz zwischen dem Magnussonschen Wert von $23.58 \text{ \AA}$ und unserem Wert von $23.47 \text{ \AA}$. Ausserdem konnten wir seine vierte Komponente bei $24.44 \text{ \AA}$ nicht finden.

An der kurzwelligen Seite der Emissionslinie beginnt der Absorptionsbereich, wo die Intensität des Bremspektrums kleiner als auf der langwelligen Seite ist. Man sieht eine deutliche Absorption mit einer gut sichtbaren Feinstruktur. Die Möglichkeit, dass selektive Absorption der oxydierten Anodenoberfläche eine des Messgases vortäuscht, schlossen wir durch einen Versuch aus, bei dem Sauerstoff nur in die Röntgenröhre eingelassen wurde und nicht in den Kessel, so dass ein Anodeneffekt hätte beobachtet werden müssen, wenn er aufträte.

Es sind in beiden Kurven drei Absorptionslinien zu sehen, die wir mit I, II und III bezeichnen. Ihre Wellenlängen wurden relativ zur mittleren Komponente der Emissionslinie bei $23.62 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Dispersion wurde mit Hilfe anderer Aufnahmen ermittelt, bei denen die Stickstoff- und Sauerstofflinie auftraten, und ergab als Mittelwert für 1 mm auf dem Registrierstreifen in der Umgebung der Sauerstofflinie $0.01641 \text{ \AA}$. Der durch die lineare Approximation der Dispersionskurve bedingte systematische Fehler wurde berechnet und ist kleiner als $-0.02 \text{ \AA}$.

Die gemessenen Werte für die Absorptionslinien sind in folgender Tabelle verzeichnet :

Linie :		O ₂ :		CO ₂ :	
(O _K)		(23. 62 $\overset{\circ}{\text{A}}$)		(524.77 eV)	
I	23. 37 $\overset{\circ}{\text{A}}$	530. 38 eV	23. 32 $\overset{\circ}{\text{A}}$	531.52 eV	
II	23. 18	534. 73	23. 16	535.19	
III	23. 01	538. 68	22. 92	540.79	

Die für die einzelnen Werte aus mehreren Messungen ermittelte Standardabweichung beträgt $\pm 0.02 \text{ \AA}$, das entspricht $\pm 0.5 \text{ eV}$.

Vergleicht man die Absorptionsspektren von CO_2 und O_2 , so kann man eine Verschiebung aller Absorptionslinien bei CO_2 nach kürzeren Wellenlängen hin beobachten. Die Verschiebung der Linie II fällt allerdings in die Standardabweichung, kann also nicht als genügend gesichert angesehen werden.

Die Intensitätsverhältnisse sind in beiden Fällen verschieden. Während bei CO_2 die erste Absorptionslinie nur als Schulter zu sehen ist, ist sie bei O_2 deutlicher ausgeprägt.

Das O_2 - Absorptionsspektrum hat Ähnlichkeit mit dem Stickstoffspektrum (Abb. 12), das auch eine deutlich erkennbare Absorptionslinie unmittelbar an der Emissionslinie liegen hat, aber sonst keine Struktur erkennen lässt, die aber auch bei O_2 nur schwach ausgeprägt ist.

Um nun aus den gemessenen Absorptionslinien die Bindungsenergien des 1s - Elektrons von Sauerstoff in O_2 und CO_2 zu errechnen, versuchten wir die Linien in einer empirischen Serienformel für die optischen Niveaus zu ordnen :

$$E_j - E_0 = R_y \cdot h \cdot \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{(m+j)^2} \right]$$

(j = 1, 2, 3 ∞)

Darin bedeutet $E_j - E_0$ die Energiedifferenz zweier Linien. Die Nenner in der Klammer sollen sich bei benachbarten Linien um 1 unterscheiden. In dem Ansatz steckt die Voraussetzung, dass es sich um ein Atomabsorptionsspektrum des Sauerstoffs im Molekül handelt und die Bindungsverhältnisse in der Nichtganzzahligkeit von m zum Ausdruck kommen sollen. Für die Rydbergfrequenz R_y und h werden die Zahlenwerte verwendet:

$$R_y = 3.29 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Watt} \cdot \text{sec}^2$$

Rechnen wir mit 1 Wattsec = 6.24×10^{18} eV um, so erhalten wir

$$(E_j - E_0)_{\text{eV}} = 13.5906 \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{(m + j)^2} \right]$$

$$(j = 1, 2, 3 \dots \infty)$$

Für $j \rightarrow \infty$ erhält man die Energiedifferenz $E_\infty - E_0$, also die Differenz zwischen Bindungsenergie und Energie einer Bezugslinie.

Wir versuchten nun zunächst, auf die Absorptionslinie I zu beziehen und mit der Energiedifferenz zur Linie II aus der obigen Formel m zu bestimmen. Die so gewonnene Serienformel gibt aber einen Wert für die Linie III, der ausserhalb der Fehlergrenze des experimentellen Wertes liegt und liefert einen Wert für die Bindungsenergie, der zwischen der experimentellen Absorptionslinie II und III liegt.

Geht man von der Linie II aus und bestimmt m mit der experimentell gewonnenen Energiedifferenz zur Linie III, so erhält man die Serienformeln :

$$\text{O}_2 : (E_j - E_0)_{\text{eV}} = 13.5906 \left[\frac{1}{1.4869^2} - \frac{1}{(1.4869 + j)^2} \right]$$

$$\text{CO}_2 : (E_j - E_0)_{\text{eV}} = 13.5906 \left[\frac{1}{1.2876^2} - \frac{1}{(1.2876 + j)^2} \right]$$

Mit $j \rightarrow \infty$ erhält man die Bindungsenergien $E_\infty = E_K$ für

$$\text{O}_2 : E_K = 540.9 \text{ eV}$$

$$\text{CO}_2 : E_K = 543.4 \text{ eV}$$

Die Bindungsenergie des 1s - Elektrons von Sauerstoff in O_2 wurde von Mehlhorn aus Augerelektronenmessungen bestimmt zu

$$E_K = 540.2 \pm 1.5 \text{ eV}$$

Die gute Übereinstimmung mit unserem Wert für O_2 rechtfertigt die Aufstellung der Serienformel in der beschriebenen Weise.

Für CO_2 gibt es leider keinen Vergleichswert, doch kann man annehmen, dass der Wert insoweit zutrifft, als der Sauerstoffwert richtig ist.

Die Differenz zwischen E_K und der Energie der Linie I, die sich nicht einordnen lässt, beträgt bei O_2 10.5 eV. Bei N_2 ergab sich für die Differenz zwischen der von uns gemessenen Absorptionslinie mit 400.36 eV und dem Mehlhornschen Wert für die Bindungsenergie von 409.4 eV eine Differenz von 9.0 eV. Nimmt man an, dass die Lage der optischen Niveaus des $1s$ - Elektrons relativ zur Ionisierungsgrenze nur wenig von der Art des Moleküls abhängt, da man es ja immer als einfach positiv geladenes Ion betrachten kann, wenn sich das $1s$ - Elektron in den optischen Niveaus bewegt, so liegt es nahe, die Stickstoff - und die erste Sauerstofflinie als analoge Elektronenübergänge zu betrachten.

4. K o h l e n s t o f f :

Die Lage der K-Absorptionskante von Kohlenstoff wurde an Methan gemessen. Die Bedingungen für die Aufnahme des Kohlenstoffabsorptionsspektrums sind sehr viel ungünstiger als für Stickstoff oder Sauerstoff, da man stets eine sehr intensive, breite Emissionslinie in unmittelbarer Nachbarschaft zu Absorptionsstelle erhält. Sie entsteht durch Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Restgasen auf der Anode der Röntgenröhre noch bei einem Druck von 2×10^{-6} Torr trotz Verwendung von flüssiger Luft zwischen Röhre und Pumpe zum Ausfrieren der Öldämpfe. Es konnte bisher nicht geklärt werden, woher die kohlenstoffhaltigen Restgase kommen, möglicherweise aus den Neopren - Dichtungsringen, weshalb diese bei weiteren Versuchen durch Viton-Dichtungen ersetzt werden sollen. Die Struktur der Emissionslinie⁶³⁾ zeigt, dass auf der Anode Graphit gebildet wird. Die Graphitbildung kann aber durch Zugabe von Sauerstoff in die Röntgenröhre unterdrückt werden, so dass wir immer ein Gemisch von 2 Torr Methan und 0.5 Torr Luft als Messgas verwendeten.

Methan selbst liefert, obwohl es während eines Versuches in die Röntgenröhre eindringt, keinen Beitrag zur Kohlenstoffbildung, wie ein Blindversuch mit nur 0.5 Torr Luft ergab, bei dem die Kohlenstoffbildung sogar noch etwas stärker als mit Methan war.

Abb. 14 zeigt eine Aufnahme der Methanabsorption. Die Aufnahmedaten waren folgende :

Hochspannung	: 6 kV
Röhrenstrom	: 15.5 mA
Belichtungszeit	: 4 Stunden
Anode	: Wolfram
Messgas	: 2 Torr CH ₄ + 0.5 Torr Luft
Platte	: SWR
Entwicklungszeit	: 8 min.
Entwickler	: Kodak D-19b, 1:1, verdünnt
Entwicklertemp.	: 10°C
Druck in der Röhre	
in Luftäquivalenten:	1.1x 10 ⁻⁴ Torr

Die Photometerkurve zeigt an der kurzwelligen Seite der Graphitstrahlung eine Feinstruktur, und zwar zwei Schwärzungsminima, die Absorptionslinien von Methan entsprechen. Die Stellen, die wir mit I und II bezeichnet haben, sind auf allen Aufnahmen zu finden.

Dass es sich bei dieser Feinstruktur um einen Absorptionseffekt und nicht etwa um zwei sehr schwache Satellitenlinien der Kohlenstoffstrahlung handelt, zeigten Blindaufnahmen ohne Methan, bei denen diese Struktur nicht auftrat.

Wir erhielten für die Absorptionsstellen I und II die in folgender Tabelle verzeichneten Wellenlängenwerte, die durch lineare Extrapolation des Bereiches zwischen dem Maximum der ersten Komponente in der Emissionsbande und der Sauerstofflinie in der zweiten Ordnung ermittelt wurden. Diese Bezugswerte sind 44 Å⁶⁴⁾ und 47.24 Å⁶⁵⁾. Da die Absorptionsstellen sehr nahe der ersten Bezugslinie liegen, ist der durch die lineare Approximation der Dispersionskurve bedingte Fehler nur klein und beträgt höchstens - 0.01 Å



Abb. 14 : C_K -Emission von Graphit und C_K -Absorption von CH_4

	I.	II.
Platte I :	43.37 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	43.10 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
" II :	43.41	43.13
III :	43.43	43.09
	43.40 $\pm$ 0.03 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	43.11 $\pm$ 0.02 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$

Für die entsprechenden
Energiewerte ergibt sich
daraus :

$$285.60 \pm 0.2 \text{ eV} \quad 287.52 \pm 0.1 \text{ eV}$$

Wir stellten nun mit den beiden gemessenen Absorptionsenergien in der gleichen Weise wie beim Sauerstoff eine Serienformel auf, um die 1s- Bindungsenergie zu errechnen. Die Energiedifferenz zwischen $1S \rightarrow 3P$ und $1S \rightarrow 4P$ beträgt für Neon 1.65 eV. Wir nehmen nun an, dass auch die Energiedifferenz der Methanabsorptionslinien von 1.92 eV einer Änderung der Hauptquantenzahl in den optischen Niveaus des 1s - Elektrons um 1 entspricht. Die Energieabstände der optischen Niveaus relativ zur Ionisierungsgrenze müssen bei Neon und Methan ausserdem fast gleich sein, denn es handelt sich bei beiden um die Bewegung eines Elektrons um ein einfach positiv geladenes Ion mit gleicher Elektronenzahl um den Kern.

Aus dem Ansatz (s. S. 59) :

$$(E_j - E_0)_{\text{eV}} = 13.5906 \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{(m+j)^2} \right]$$

erhielten wir durch Einsetzen von $\Delta E = 1.92 \text{ eV}$ und Berechnung von m :

$$(E_j - E_0)_{\text{eV}} = 13.5906 \left[\frac{1}{1.9866^2} - \frac{1}{(1.9866+j)^2} \right]$$

$$(j = 1, 2, 3 \dots \infty)$$

Folgende Tabelle zeigt die Werte, die sich nach dieser Formel für E_j , die Energien der einzelnen Absorptionslinien ergeben, und dazu die vergleichbaren Werte für Neon.

CH ₄ :				Ne :	
j	E_j	$E_j - E_0$	n	$E_{1s \rightarrow np}$	$- E_{1s \rightarrow 3p}$
0	285.60	0.00	3	0.00	
1	287.52	1.92	4	1.64	
2	288.18	2.58	5	2.23	
3	288.49	2.89	6	2.51	
4	288.56	3.06	7	2.66	
∞	289.04	3.44	∞	3.02	

Der Vergleich der Werte in der Tabelle zeigt, dass die oben gemachte Annahme, die zu der Aufstellung der Serienformel führte, berechtigt ist. Für die Bindungsenergie eines 1s-Elektrons in Methan nehmen wir deshalb den berechneten Wert von 289.04 eV an.

III. Diskussion des Messverfahrens :

Da die Messungen und ihre Ergebnisse im vorigen Abschnitt im einzelnen dargestellt und besprochen wurden, sollen hier noch mögliche apparative Änderungen diskutiert werden, um Verbesserungen des Messverfahrens zu erzielen.

Vor allem ist eine Erhöhung der Intensität des Bremspektrums notwendig, um einen grösseren Kontrast an den Absorptionsstellen auf den Photoplatten zu bekommen. Das kann einmal durch eine optische Einrichtung zur Korrektur des Astigmatismus (Kap. B II 4 c), zum anderen durch eine Erhöhung der Röhrenbelastbarkeit geschehen. Eine Verminderung des Kontrastes an den Absorptionsstellen bringt auch die Überlagerung durch das Spektrum zweiter Ordnung. Das Intensitätsverhältnis der zweiten zur ersten Ordnung unseres Beugungsgitters beträgt 1 : 3. Es muss also nach einer Möglichkeit zum Ausfiltern der zweiten Ordnung gesucht werden. Das Auftreten von Streuelektronen kann auch nicht ganz ausgeschlossen werden, die einen diffusen Plattenschleier bewirken können und gegebenenfalls durch ein magnetisches oder elektrisches Feld abzulenken sind.

Im Falle von auf das absorbierende Atom bezogenen einatomigen Gasen, wie z.B. Methan, sind grössere Drucke als zwei Torr im Messraum vorteilhaft, mit unserer Apparatur aber noch nicht zu erreichen, da sonst der Druck in der Röntgenröhre zu gross würde und in manchen Fällen die Emissionslinien zu stark würden.

Die Wellenlängenmessung kann durch die Verwendung einer Vakuumfunkteneinrichtung (Kap. B II 5) hinsichtlich der systematischen Fehler verbessert werden, da dann eine direkte Korrelation zwischen Absorptionsspektren und echten Bezugslinien möglich ist, ohne dass Röntgenbezugslinien zwischengeschaltet werden müssen.

E. Zusammenfassung :

In dieser Arbeit wurden die Bindungsenergien der $1s$ - Elektronen der Elemente Neon, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff gemessen. Die zugehörigen Absorptionsfrequenzen liegen im ultraweichen Röntgengebiet zwischen 14 und 45 Å. Deshalb wurde ein Spektrograph für dieses Spektralgebiet konstruiert und gebaut, der speziell zur Messung der Absorptionsspektren von Gasen eingerichtet wurde.

Da die ultraweichen Röntgenstrahlen ein noch wenig bearbeitetes Gebiet der Spektroskopie sind, wurden die apparativen Grundlagen im ersten Teil der Arbeit soweit zusammengestellt, wie es für die Ausführung von experimentellen Arbeiten notwendig ist.

Im zweiten Teil ist das Gerät, seine Bauteile und die Justierung der Optik beschrieben.

Im dritten Teil sind die Messergebnisse und die Berechnung der Bindungsenergien der $1s$ - Elektronen aus der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante dargestellt. Die $1s$ - Bindungsenergien können nicht unmittelbar den Absorptionsspektren entnommen werden, denn die Kanten haben eine komplexe Struktur, die sich aus diskreten Absorptionslinien und einer kontinuierlichen Absorptionsbande zusammensetzt. Es wurde deshalb von Fall zu Fall versucht, durch Analogiebetrachtungen (N_2) oder mit Hilfe von Serienformeln (O_2 , CO_2 , CH_4) zu einem Wert für die Bindungsenergie zu gelangen. Für die einzelnen Elemente wurden folgende Daten erhalten:

Neon	:	867.8 eV
Stickstoff in N_2	:	409.9
Sauerstoff in O_2	:	540.9
Sauerstoff in CO_2	:	543.4
Kohlenstoff in CH_4	:	289.0

In weiteren Untersuchungen sollen die Bindungseinflüsse auf die Feinstruktur der Absorptionskante, wie wir sie bei Sauerstoff gefunden haben, an Kohlenwasserstoffen untersucht werden, um bei diesen Unterschiede der $1s$ -Bindungsenergien festzustellen.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) W. Mehlhorn, Z. Physik 160, 247 - 67 (1960)
- 2) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen,
II. Auflage, Verlag Springer,
Berlin 1931
- 3) A.H.Compton und R.L. Doan, Proc.Nat.Acad.Sci.
11,598 (1925)
- 4) T.H. Osgood, Nature 119, 817 (1927)
- 5a) M. Siegbahn, Proc.Phys.Soc.London (A) 45,689
(1933);Nature 133, 257 (1934)
Ergebn. exakt.Naturwiss. 16,104
(1937)
- 5b) M. Siegbahn und T. Magnusson, Z. Physik 87,291
(1934); 88, 559 (1934); 95,133
(1935); 96,1 (1935)
- 6) H.M. O'Bryan und H.W.B. Skinner, Physic.Rev.
44,602 (1933); 45,370 (1934)
- 7) H. Niehrs, Ergebn. exakt.Naturwiss. Bd.XXIII,
359-409 (1950)
- 8) D.H. Tombouliau, Handbuch der Physik, Bd.XXX
Springerverlag 1957
- 9) R.H. Messner, Z.Physik 85, 727 (1933)
- 10) T. Magnusson a) Arkiv Mat.Astron. Fys. (B)26,No.1
(1937)
b) Nova Acta Reg.Soc.Sci.Ups.Ser.IV,
Vol. 11, No.3, 1939/40
- 11) M.A. Valouch, J. Phys. et Rad. 1, 261 (1930)
- 12) G. Sprague,D.H. Tombouliau und D.E. Bedo, J.Opt.
Soc.Am. 45,756 (1955)
- 13) Wien - Harms,Handbuch der Experimentalphysik Bd.
XXI, S.250 ff.
- 14) H.G. Beutler, J. Opt. Soc.Am. 35, 311 (1945)
- 15) R.W. Pohl, Optik und Atomphysik, 9.Aufl.,Verlag
Springer, Berlin 1954. S. 97
- 16) J.E. Mack, J.R. Stehn und B. Edlèn, J.Opt.Soc.
Am. 22,245 (1932)
- 17) F. Paschen und J.S. Campbell, Ann.Physik 31, 29
(1938)
- 18) B. Edlèn, Nova Acta Reg.Soc.Sci,Ups.IV, Vol.9
(Nr. 6) (1934)

- 19) E. Ekefors, Z. Physik 71, 53 (1931)
- 20) W. A. Rense und T. Violet, J. Opt.Soc.Am.49,
139 (1959)
- 21) G. Balloffet, J. Romand, B. Vodar, Com. Rend.252,
4139 (1961)
- 22) D.H. Tombouliau und P.L. Hartmann, Physic.Rev.
102, 1423 (1956)
- 23) V. Schumann, Ann. Physik 5, 349 (1901)
- 24) M.J. - A. Prins, Physica I, 1174 - 80 (1934)
- 25) M. Renninger, Z. Physik 78, 510 (1932)
- 26) vgl. Zitat 10 b)
- 27) Duclaux und Jeantet, J. Phys. et Rad. 2, 154 (1921)
- 28) G.R. Harrison und P.A. Leighton, J. Opt. Soc.Am.20,
313 (1930)
- 29) H.M. O'Bryan und H.W.B. Skinner, Physic.Rev. 45,
370 (1934)
- 30) K. Watanabe und E.C.Y. Inn, J. Opt. Soc. Am 43,32
(1953)
- 31) H. Greiner, Dissertation, Berlin (Freie Universität)
1956
- 32) A.L. Schoen und E.S. Hodge, J.Opt. Soc. Am 40, 23
(1950)
- 33) H. Neufeldt, Z. Physik 68, 659 (1931)
- 34) vgl. Zitat 9)
- 35) J.L. Rogers und F.C. Chalklin, Proc.Phys.Soc.(London)
B 67, 348 (1954)
- 36) A.P. Lukirskii, M.A. Rumsh und L.A. Smirnow, Optics
and Spectroscopy Vol. IX, No.4, 262 -65
(1960)
- 37) A.P. Lukirskii, Radiotekh. i.Elektron. 2, 328
(1957)
- 38) E.R. Piore, G.G. Harvey, E.M. Gyorgy und R.H. Kings-
ton, Rev.Sci. Instr.23, 8 (1952)
- 39) P. Fischer, R.C. Crisp und S.E. Williams, Optica
Acta (Paris) 5 , No. 1 - 2, 31-9
(1958)
- 40) J.A. Catterall, L.F. Wilson und J. Trotter, J.Sci.
Instr. 35, 393 (1958)
- 41) S.J.M. Allen, Rev. Sci. Instr. 12, 484 (1941)
- 42) A.P. Lukirskii, M.A. Rumsh und L.A. Smirnow,
Optics and Spectroscopy, Vol IX,No.4,
265 - 7 (1960)
- 43) W. Bartholomeyczuk, Z. Instrumentenkunde 66, 43
(1958)

- 44) B. Edlèn, Nova Acta Reg.Soc.Sci.Ups.Ser.IV,
Vol.9, No. 6 (1934)
- 45) F. Tyrèn, Z. Physik 111, 314 (1938)
- 46) R. L. Kelley, U.S.At.Energy Commission UCRL-
5612 (1959)
- 47) F. Tyrèn, Nova Acta Reg.Soc.Sci.Ups.Ser.IV.Vol.
12, No. 1 (1940)
- 48) M. Siegbahn und T. Magnusson, Z.Physik 95,133
(1935)
- 49) A. Ericson und B. Edlèn, Z. Physik 59, 656
(1930)
- 50) E.J. Wainschtein und K.J. Narbutt, mehrere Arbeiten
zur Theorie der Röntgenabsorptions-
spektren ein- und mehratomiger Gase,
zitiert in M.A. Blochin, Physik der
Röntgenstrahlen, 2.Aufl.Berlin 1957
- 51) Taekju Ha, Dissertation, Frankfurt, 1963
- 52) Gösta Brogren, Nova Acta Reg.Soc.Sci,Ups.Ser.IV,
Vol 14, No. 4 (1949)
- 53) Folke Tyrèn, Z. Physik 98, 768 (1936)
- 54) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen,Ver-
lag Springer, 6.Aufl. Berlin 1950,
I. Bd. Teil 1, S. 220
- 55) F.C. und L.P. Chalklin, Phil.Mag. 17, 544 (1934)
- 56) T. Magnusson s. Zitat 10)
- 57) M. Siegbahn und T. Magnusson, Z. Physik 95, 133
(1935)
- 58) T. Magnusson, s. Zitat 10
- 59) J. A. Prins, Physica (Haag) 1, 1174 (1934)
- 60) H.D. Hagstrum und J.T. Tate, Physic. Rev. 59, 354
(1941)
- 61) W. Mehlhorn. s. Zitat 1)
- 62) s. Zitat 10 a)
- 63) M. Siegbahn und T. Magnusson, Z. Physik 96, 1
(1935)
- 64) s. Zitat 63)
- 65) s. Zitat 10 a)

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. H. Hartmann am Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt a.M. ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Hartmann, möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und die Hilfsbereitschaft danken, die er mir während dieser Arbeit erwiesen hat.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Metallgesellschaft AG., Frankfurt (M), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Zur Ausführung der Arbeit gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. Friedel Lehr für die eingehende Beratung in den vakuumtechnischen und konstruktiven Fragen, Herrn Feinmechanikermeister Manfred Spitzer für die sorgfältige Herstellung der feinmechanischen Teile und der Firma Edmund Boye, Hanau, für den Bau des Spektrographengehäuses.

Den Herren Professoren und Dozenten der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität, an deren Vorlesungen und Übungen ich während des Studiums teilnahm, möchte ich hier ebenfalls meinen Dank aussprechen.

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 30. Juli 1931 in Bad Homburg v.d.H. geboren. Meine Eltern sind Herr Pfarrer Friedrich Chun und Frau Elisabeth Chun, geb. Kessel. Bis 1941 wohnte ich in Blessebach bei Weilburg/Lahn, wo ich von Ostern 1937 bis Herbst 1941 die Volksschule besuchte. Anschliessend war ich Internatschüler der Philipp-Reis-Mittelschule in Friedrichsdorf i.T. und trat im Oktober 1943, nachdem meine Eltern dorthin gezogen waren, in das Städtische Realgymnasium zu Limburg a.d. Lahn ein und 1947 in dessen humanistischen Zweig. Im Frühjahr 1951 bestand ich dort das Abitur mit der Note "gut ". Vom SS 1951 bis SS 1952 studierte ich dann an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt (Main) Biologie und vom WS 1952 bis SS 1960 Chemie. Im SS 1955 bestand ich das Vordiplom und schloss die Diplomprüfung für Chemiker im April 1959 mit einer Arbeit im Institut für Physikalische Chemie ab. Im Anschluss an die Diplomarbeit begann ich dort die vorliegende Dissertation unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Hartmann.

